

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-148929
 (43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.Cl.

G03F 1/08
 H01L 21/027

(21)Application number : 09-098045
 (22)Date of filing : 31.03.1997

(71)Applicant : HOYA CORP
 (72)Inventor : MITSUI MASARU
 OKADA KIMIHIRO
 SUDA HIDEKI

(30)Priority

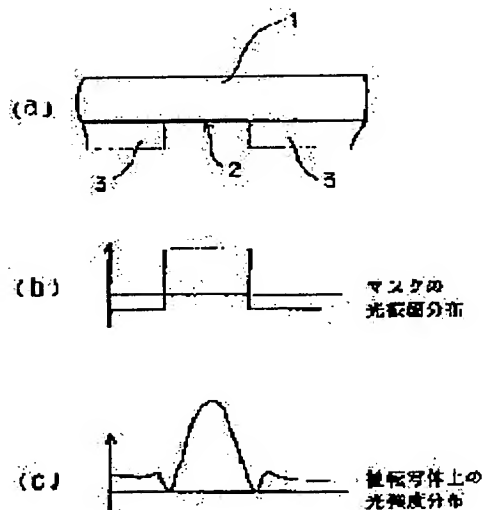
Priority number : 08104411 Priority date : 30.03.1996 Priority country : JP
 08266658 17.09.1996 JP

(54) PHASE SHIFT MASK AND PHASE SHIFT MASK BLANK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a phase shift mask having excellent film characteristics, such as weatherability, light resistance, electrical conductivity and refractive index by constituting light translucent parts of thin films consisting of materials consisting of nitrogen, metals and silicon as main constituting elements and specifying the content of the silicon to atom ratios of a specific range.

SOLUTION: The mask patterns to be formed on the transparent substrate 1 of the mask for exposure of fine patterns comprises light transparent parts 2 to allow the transmission of the light of the intensity contributing to the exposure and light translucent parts 3 to allow the transmission of the light of the intensity not contributing to the exposure. The phase of the light transmitted through the light translucent parts 3 is shifted to vary the phase of the light transmitted through the light translucent parts 3 from the phase of the light transmitted through the light transparent parts 2, by which the light rays transmitted near the boundaries of the light translucent parts 3 and the light transparent parts 2 are negated with each other. The light translucent parts 3 are composed of the thin films consisting of materials contg. the nitrogen, metals and silicon as the main constituting elements and the content of the silicon is specified to 34 to 60atom.%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.1997
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 2966369
 [Date of registration] 13.08.1999
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Searching PAJ

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2966369号

(45) 発行日 平成11年(1999)10月25日

(24) 登録日 平成11年(1999) 8 月13日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

G 0 3 F 1/08

G 0 3 F 1/08

A

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 P

5 2 8

請求項の数10(全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-98045

(22) 出願日 平成9年(1997) 3 月31日

(65) 公開番号 特開平10-148929

(43) 公開日 平成10年(1998) 6 月2日

審査請求日 平成9年(1997) 3 月31日

(31) 優先権主張番号 特願平8-104411

(32) 優先日 平8(1996) 3 月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-266658

(32) 優先日 平8(1996) 9 月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 三井 勝

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(72) 発明者 岡田 公宏

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(72) 発明者 須田 秀喜

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤村 康夫

審査官 岩本 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相シフトマスク、及び位相シフトマスクブランク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 微細パターンを露光するためのマスクであって、透明基板上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部とで構成し、かつ、この光半透過部を透過した光の位相をシフトさせて、該光半透過部を透過した光の位相と前記光透過部を透過した光の位相とを異ならしめることにより、前記光半透過部と光透過部との境界部近郊を通過した光が互いに打ち消しあうようにして境界部のコントラストを向上させる位相シフトマスクであって、前記光半透過部を、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成するとともに、該薄膜を構成する物質の構成要素たるシリコンを3.4～6.0原子%含むことを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項2】 微細パターンを露光するためのマスクであって、透明基板上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部とで構成し、かつ、この光半透過部を透過した光の位相をシフトさせて、該光半透過部を透過した光の位相と前記光透過部を透過した光の位相とを異ならしめることにより、前記光半透過部と光透過部との境界部近郊を通過した光が互いに打ち消しあうようにして境界部のコントラストを向上させる位相シフトマスクであって、前記光半透過部を、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成するとともに、前記金属はモリブデン又はチタンからなり、かつ、該薄膜を構成する物質の構成要素たるシリコンを3.0～6.0原子%含むことを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項 3】 微細パターンを露光するためのマスクであって、透明基板上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部とで構成し、かつ、この光半透過部を透過した光の位相をシフトさせて、該光半透過部を透過した光の位相と前記光透過部を透過した光の位相とを異ならしめることにより、前記光半透過部と光透過部との境界部近郊を通過した光が互いに打ち消しあうようにして境界部のコントラストを向上させる位相シフトマスクであって、

前記光半透過部を、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成するとともに、前記金属はモリブデン又はチタンからなり、該薄膜を形成した基板のシート抵抗を $1\text{ k}\Omega/\square \sim 1.5\text{ M}\Omega/\square$ としたことを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の位相シフトマスクにおいて、前記基板のシート抵抗を $1\text{ k}\Omega/\square \sim 1.0\text{ M}\Omega/\square$ としたことを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項 5】 請求項 3 に記載の位相シフトマスクにおいて、前記基板のシート抵抗を $1\text{ k}\Omega/\square \sim 0.5\text{ M}\Omega/\square$ としたことを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 に記載の位相シフトマスクにおいて、前記薄膜を構成する物質の構成要素たる金属及びシリコンの原子%の比率が、金属：シリコン＝1：1.5～6.0であることを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項 7】 微細パターンを露光するためのマスクであって、透明基板上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部とで構成し、かつ、この光半透過部を透過した光の位相をシフトさせて、該光半透過部を透過した光の位相と前記光透過部を透過した光の位相とを異ならしめることにより、前記光半透過部と光透過部との境界部近郊を通過した光が互いに打ち消しあうようにして境界部のコントラストを向上させる位相シフトマスクであって、前記光半透過部を、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成するとともに、前記金属はモリブデン又はチタンからなり、かつ、該薄膜を構成する物質の構成要素たる窒素を 30～60 原子%含むことを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項 8】 請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の位相シフトマスクにおいて、前記薄膜を構成する物質の構成要素たるシリコンを 30～60 原子%含む、前記薄膜を構成する物質の構成要素たる窒素を 30～60 原子%含むものとし、かつ、窒素がシリコンより多く含まれることを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項 9】 微細パターンを露光するためのマスクであって、透明基板上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部と、

実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部とで構成し、かつ、この光半透過部を透過した光の位相をシフトさせて、該光半透過部を透過した光の位相と前記光透過部を透過した光の位相とを異ならしめることにより、前記光半透過部と光透過部との境界部近郊を通過した光が互いに打ち消しあうようにして境界部のコントラストを向上させる位相シフトマスクであって、前記光半透過部を、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成するとともに、前記金属はモリブデン又はチタンからなり、かつ、該薄膜を構成する物質の構成要素たるモリブデン又はチタンを 8～18 原子%含むことを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項 10】 請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の位相シフトマスクの素材として用いられる位相シフトマスクブランクであって、透明基板上に、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜を形成したことを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、マスクを透過する露光光間に位相差を与えることにより、転写パターンの解像度を向上できるようにした位相シフトマスク、その素材としての位相シフトマスクブランク及びその製造方法に関し、特に、ハーフトーン型の位相シフトマスク、位相シフトマスクブランク及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、フォトリソグラフィーに要求される二つの重要な特性である高解像度化と焦点深度の確保は相反する関係にあり、露光装置のレンズの高 NA 化、短波長化だけでは実用解像度を向上できないことが明らかにされた（月刊 Semiconductor World 1990.12、応用物理第 60 巻第 11 月号（1991）等）。

【0003】 このような状況下、次世代のフォトリソグラフィー技術として位相シフトリソグラフィーが注目を集めている。位相シフトリソグラフィーは、光学系には変更を加えず、マスクだけの変更で光リソグラフィーの解像度を向上させる方法であり、フォトマスクを透過する露光光間に位相差を与えることにより透過光相互の干渉を利用して解像度を飛躍的に向上できるようにしたものである。

【0004】 位相シフトマスクは、光強度情報と位相情報とを併有するマスクであり、レベソソ（Levenson）型、補助パターン型、自己整合型（エッジ強調型）などの各種タイプが知られている。これらの位相シフトマスクは、光強度情報しか有しない従来のフォトマスクに比べ、構成が複雑で製造にも高度の技術を要する。

【0005】 この位相シフトマスクの一つとして、いわゆるハーフトーン型位相シフトマスクと称される位相シフトマスクが近年開発されている。

10

20

30

40

50

【0006】このハーフトーン型の位相シフトマスクは、光半透過部が、露光光を実質的に遮断する遮光機能と、光の位相をシフト（通常は反転）させる位相シフト機能との二つの機能を兼ね備えることになるので、遮光膜パターンと位相シフト膜パターンを別々に形成する必要がなく、構成が単純で製造も容易であるという特徴を有している。

【0007】ハーフトーン型の位相シフトマスクは、図 1 に示すように、透明基板 1 上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部（透明基板露出部）2 と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部（遮光部兼位相シフト部）3 とで構成し（同図（a））、かつ、この光半透過部を透過する光の位相をシフトさせて、光半透過部を透過した光の位相が光透過部を透過した光の位相に対して実質的に反転した関係になるようにすることによって（同図（b））、光半透過部と光透過部との境界部近傍を通過し回折現象によって互いに相手の領域に回り込んだ光が互いに打ち消しあうようにし、境界部における光強度をほぼゼロとし境界部のコントラストすなわち解像度を向上させるものである（同図（c））。

【0008】ところで上述したハーフトーン型の位相シフトマスクにおける光半透過部は、光透過率及び位相シフト量の双方について、要求される最適な値を有している必要がある。

【0009】そして、この要求される最適な値を単層の光半透過部で実現しうる位相シフトマスクに関し本願出願人は先に出願を行っている（特開平 6-332152 号公報）。

【0010】この位相シフトマスクは、光半透過部を、モリブデンなどの金属、シリコン、及び酸素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成したものである。この物質は、モリブデンシリサイド、具体的には、酸化されたモリブデン及びシリコン（ MoSiO 系材料と略す）、あるいは、酸化窒化されたモリブデン及びシリコン（ MoSiON 系材料と略す）である。

【0011】これによれば、酸素含有量、又は酸素と窒素の含有量を選定することにより透過率を制御することができ、また、薄膜の厚さで位相シフト量を制御できる。また、光半透過部をこのような物質で構成することにより、一種類の材料からなる単層の膜で光半透過部を構成することができ、異なる材料からなる多層膜で構成する場合と比較して、成膜工程が簡略化できるとともに、単一のエッチング媒質を用いることができるので、製造工程を単純化できる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来のハーフトーン型位相シフトマスク及びその製造方法には、次に示すような問題がある。

【0013】すなわち、位相シフトマスクの光半透過部

の構成要素である酸化モリブデンシリサイド膜あるいは酸化窒化モリブデンシリサイド膜は、マスク製造工程における洗浄及びマスク使用時の洗浄等の前処理又は洗浄液として使用される硫酸等の酸に弱く、特に、光半透過部の透過率及び位相差の値を KrF エキシマレーザ光（248 nm）用に設定した場合、消衰係数（ K ）を小さくする必要があり、この手段として酸化度又は酸化窒化度を十分に上げなくてはならないが、耐酸性が著しく低下してしまい、設定した透過率、位相差にずれが生じてしまうという問題があった。

【0014】また、位相シフトマスクブランクの成膜時においては、酸化度又は酸化窒化度を上げていくに従いターゲット表面上（特に非エロージョン領域）に酸化物が堆積し放電が不安定となることから、透過率及び膜厚の制御性が悪化し、ブランクに欠陥等が生じ易いという問題もあった。

【0015】さらに、膜組成と、耐酸性、耐光性、導電性、屈折率（膜厚）、透過率及びエッチング選択性などの膜特性との関係が解明されていなかったため、光透過率及び位相シフト量の双方について要求される最適な値をブランクの段階で有していても、製造プロセス等を考慮に入れた最適の膜特性ではないため、製造プロセス等を通した場合に設定値とのずれを生じ、最適の位相シフトマスクを得られないという問題があった。

【0016】本発明は上述した問題点にかんがみてなされたものであり、耐酸性、耐光性、導電性、屈折率（膜厚）、透過率、位相シフト量及びエッチング選択性などの膜特性に優れた光半透過部を有する位相シフトマスク及び位相シフトマスクブランクの提供を目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明の位相シフトマスクは、微細パターンを露光するためのマスクであって、透明基板上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部とで構成し、かつ、この光半透過部を透過した光の位相をシフトさせて、該光半透過部を透過した光の位相と前記光透過部を透過した光の位相とを異ならしめることにより、前記光半透過部と光透過部との境界部近傍を通過した光が互いに打ち消しあうようにして境界部のコントラストを向上させる位相シフトマスクであって、前記光半透過部を、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成するとともに、該薄膜を構成する物質の構成要素たるシリコンの含有率を 34~60 原子%とした構成としてある。

【0018】また、本発明の位相シフトマスクは、微細パターンを露光するためのマスクであって、透明基板上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部と、実質的に露光に寄与

しない強度の光を透過させる光半透過部とで構成し、かつ、この光半透過部を透過した光の位相をシフトさせて、該光半透過部を透過した光の位相と前記光透過部を透過した光の位相とを異ならしめることにより、前記光半透過部と光透過部との境界部近郊を通過した光が互いに打ち消しあうようにして境界部のコントラストを向上させる位相シフトマスクであって、前記光半透過部を、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成するとともに、前記金属はモリブデン又はチタンからなり、かつ、該薄膜を構成する物質の構成要素たるシリコンの含有率を30～60原子%とした構成としてある。

【0019】さらに、本発明の位相シフトマスクは、微細パターンを露光するためのマスクであって、透明基板上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部とで構成し、かつ、この光半透過部を透過した光の位相をシフトさせて、該光半透過部を透過した光の位相と前記光透過部を透過した光の位相とを異ならしめることにより、前記光半透過部と光透過部との境界部近郊を通過した光が互いに打ち消しあうようにして境界部のコントラストを向上させる位相シフトマスクであって、前記光半透過部を、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成するとともに、前記金属はモリブデン又はチタンからなり、該薄膜を形成した基板のシート抵抗を $1\text{ k}\Omega/\square \sim 1.5\text{ M}\Omega/\square$ とした構成としてある。

【0020】さらに、本発明の位相シフトマスクは、上記本発明の位相シフトマスクにおいて、前記薄膜を構成する物質の構成要素たる金属及びシリコンの原子%の比率が、金属：シリコン＝1：1.5～6.0である構成としてある。

【0021】また、本発明の位相シフトマスクは、微細パターンを露光するためのマスクであって、透明基板上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部とで構成し、かつ、この光半透過部を透過した光の位相をシフトさせて、該光半透過部を透過した光の位相と前記光透過部を透過した光の位相とを異ならしめることにより、前記光半透過部と光透過部との境界部近郊を通過した光が互いに打ち消しあうようにして境界部のコントラストを向上させる位相シフトマスクであって、前記光半透過部を、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成するとともに、前記金属はモリブデン又はチタンからなり、かつ、該薄膜を構成する物質の構成要素たる窒素の含有率を30～60原子%とした構成としてある。

【0022】さらに、本発明の位相シフトマスクは、上

記本発明の位相シフトマスクにおいて、前記薄膜を構成する物質の構成要素たるシリコンの含有率を30～60原子%とし、前記薄膜を構成する物質の構成要素たる窒素の含有率を30～60原子%とし、かつ、窒素の含有率をシリコンの含有率より高くした構成としてある。

【0023】また、本発明の位相シフトマスクブランクは、上記本発明の位相シフトマスクの素材として用いられる位相シフトマスクブランクであって、透明基板上に、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜を形成した構成としてある。

【0024】

【作用】本発明の位相シフトマスクは、光半透過部を窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成するとともに、この薄膜中の各構成要素の含有率（原子%）や比率を特定することで、耐酸性、耐光性、導電性、屈折率（膜厚）、透過率及びエッチング選択性などの膜特性に優れた光半透過部を有し、光学特性（光透過率及び位相シフト量など）を高精度に満たすとともに、欠陥も少ない。

【0025】本発明の位相シフトマスクブランクは、製造プロセス等を考慮に入れた最適の膜特性を有しているため、光学特性を高精度に満たすとともに、欠陥の少ない光半透過部を有する位相シフトマスクを高歩留まりで容易かつ安価に製造できる。さらに、本発明では、特定組成のターゲットを用いることで、上記膜特性に優れた光半透過部を有する位相シフトマスクブランクを、安定的に、欠陥なく製造できる。

【0026】以下、本発明を詳細に説明する。

【0027】本発明では、ハーフトーン型位相シフトマスクにおける光半透過部を、金属、シリコン、窒素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成してある。このように酸素を含まない薄膜で光半透過部を構成することで、酸素を含む場合に比べ、耐酸性が向上し、放電が安定化するが、これだけでは十分とは言えない。

【0028】ここで、金属としては、モリブデン、タンタル、タングステン、チタン、クロムなどが挙げられるが、膜特性等を考慮するとモリブデン又はチタンが好ましい。

【0029】光半透過部を構成する物質の結合状態は複雑であり一概に言えない。これは、例えば、モリブデン及びシリコンの窒化物では、 SiN 、 MoSiN 、 MoN などが複雑に関係しており、単純な化学式で表記するのは適当でないからである。また、成分の比率についても深さ方向に成分比率が異なる等のため複雑であり一概に言えない。

【0030】光半透過部を構成する金属、シリコン、窒素を主たる構成要素とする物質としては、具体的には、例えば、窒化されたモリブデン及びシリコン（ MoSiN 系材料と略す）、窒化されたタンタル及びシリコン（ TaSiN 系材料と略す）、窒化されたタングステン

及びシリコン (WSiN系材料と略す)、窒化されたチタン及びシリコン (TiSiN系材料と略す)、窒化されたクロム及びシリコン (CrSiN系材料と略す) などが挙げられる。なお、これらの物質は、光半透過部としての機能を損なわない範囲で、これらの物質の化合物あるいはこれらの物質との混合物として、炭素、水素、フッ素、ヘリウムなどを微量又は適量含んでもよい。

【0031】本発明では、例えば、モリブデンシリサイドの窒化物、タンタルシリサイドの窒化物、タングステンシリサイドの窒化物、チタンシリサイドの窒化物、あるいは、これらの物質の一種以上と窒化ケイ素及び/又は金属窒化物との混合物などの物質も、光半透過部を構成する物質として含む。

【0032】また、本発明では、例えば、窒化モリブデンシリサイド (MoSiN)、窒化タンタルシリサイド (TaSiN)、窒化タングステンシリサイド (WSiN)、窒化チタンシリサイド (TiSiN) 等の従来一般的に表記されている物質をも、光半透過部を構成する物質として含む。

【0033】光半透過部は、露光光を実質的に遮断する

$$d = (\phi / 360) \times [\lambda / (n - 1)]$$

【0038】(1) 式における位相シフト量 ϕ は、180° であることが解像度向上の観点から最も望ましいが、実用的には 160° ~ 200° 程度であつてもよい。

【0039】光半透過部の露光光に対する光透過率 (遮光性能) は、半導体素子等のパターン形成の際に用いるレジストの感度にもよるが、一般的には 2 ~ 20% 程度が好ましい。この範囲内においては、光透過率は、透過率が高い方が位相効果が高いので、高い方が好ましい。ただし、ライン&スペースの場合は透過率が低い方が好ましく、また、ホール系のパターンの場合は透過率が高い方が好ましい。

【0040】光半透過部の光透過率は、光半透過部を構成する膜中の窒素含有率 (原子%)、シリコン含有率 (原子%)、金属含有率 (原子%) を主として調整することで制御できる。

【0041】本発明では、光半透過部を構成する窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜中の各構成要素の含有率 (原子%) や比率を特定したことを特徴とする。

【0042】これは、単層の膜で光透過率及び位相シフト量 ϕ の双方について最適な値を同時に満足させることが光半透過部に要求される絶対的条件であるが、これだけでは十分とは言えず、製造プロセス等を考慮に入れて光半透過部を構成する薄膜の組成を決定する必要があるからである。

【0043】具体的には、例えば、マスク製造工程における洗浄及びマスク使用時の洗浄等の前処理又は洗浄液として使用される硫酸等の酸に強く、酸洗浄により設定

遮光機能と、光の位相をシフトさせる位相シフト機能との二つの機能を兼ね備える。

【0034】これらの機能の値は、マスク使用時の露光光源及びその波長に応じて異なるため、使用する露光光源及びその波長に対応して、その値を設計、選択する必要がある。露光光源及びその波長としては、例えば、水銀ランプの i 線 (波長 $\lambda = 365 \text{ nm}$)、水銀ランプの g 線 (波長 $\lambda = 436 \text{ nm}$)、KrF エキシマレーザー (波長 $\lambda = 248 \text{ nm}$)、ArF エキシマレーザー (波長 $\lambda = 193 \text{ nm}$) などが挙げられる。

【0035】光半透過部の位相シフト量は、光半透過部を構成する膜の膜組成 (窒素含有率 (原子%)、シリコン含有率 (原子%)、金属含有率 (原子%)) に応じて定まる屈折率 (減衰係数を含む)、及び膜厚を調整することで制御する。

【0036】位相シフト量を ϕ 、露光光の波長を λ 、光半透過部の屈折率を n とすると、光半透過部の膜厚 d は次の (1) 式で決定できる。

【0037】

(1)

した透過率及び位相差にずれが生じないように膜組成とすることが必要である。

【0044】また、成膜時の安定性やマスク加工時のチャージアップ防止のために、導電性に優れた膜組成とすることが必要である。詳しくは、位相シフトマスクブランクの成膜時においては、ターゲット表面上 (特に非エロージョン領域) に化合物 (酸化物) が堆積し放電が不安定となることから、透過率及び膜厚の制御性が悪化し、ブランクに欠陥等が生じ易い。また、マスクブランクの導電性が悪いと、マスク加工時のチャージアップにより、描画不能又は描画精度が低下したり、マスクに欠陥等が生じ易い。

【0045】さらに、屈折率が比較的高く、位相を反転させるための膜厚を薄くできるような膜組成とすることが必要である。これは、膜厚を薄くすることで、生産性が向上することはもちろん、マスクパターンの段差が小さくなることから機械的な摩擦等による洗浄 (スクラブ洗浄等) 時のパターン破壊を減少できるからである。

【0046】また、石英基板等とのエッチング選択性が良くなるような膜組成とすることが必要である。これは、石英基板等のエッチング量を最小限にとどめ、位相シフト量 ϕ の変動を回避するためである。

【0047】本発明では、上記の各観点から、光半透過部を構成する薄膜中の各構成要素の含有率 (原子%) や比率を特定する。この際、光半透過部の表面から一定深さの領域 (表面層) における膜組成が、洗浄性や導電性などに影響を与えるため重要である。

【0048】本発明では、光半透過部を構成する窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる

薄膜中のシリコンの含有率を30～60原子%とする。

【0049】シリコンの含有率は、主として透過率に影響を与える。シリコンの含有率が30原子%未満であると高透過率が得られにくくなり、60原子%を越えると石英基板等とのエッチング選択性が低下する。この観点から、シリコンの含有率は、40～50原子%とすることがより好ましい。

【0050】本発明では、光半透過部を構成する窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜中の金属及びシリコンの原子%の比率が、金属：シリコン＝1：1.5～6.0とすることが好ましい。

【0051】金属及びシリコンの比率は、主として耐酸性、耐光性に影響を与える。金属及びシリコンの比率が1.8未満であると耐酸性が悪くなり、6.0を越えると抵抗が高くなる。この観点から、金属及びシリコンの比率は、金属：シリコン＝1：2.0～5.0とすることがより好ましい。

【0052】本発明では、光半透過部を構成する窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜中の窒素の含有率を30～60原子%とすることが好ましい。

【0053】窒素の含有率は、シリコンと同様に主として透過率及びエッチング特性に影響を与える。窒素の含有率が30原子%未満であると高透過率が得られにくくなり、60原子%を越えるとエッチングレートが極端に速くなるためCDコントロールが難しくなる。

【0054】本発明では、光半透過部を構成する窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜中の各構成要素の含有率（原子%）や比率を特定することで、薄膜の導電性や薄膜を形成した基板（ブランク）のシート抵抗を1kΩ/□～1.5MΩ/□程度とすることが好ましい。

【0055】導電性（シート抵抗）は、主として成膜時のターゲット放電安定性やマスク加工時のチャージアップ防止性能に影響を与える。シート抵抗は、1.5MΩ/□以下であることが好ましく、特に、成膜時の放電安定性を得るためには1MΩ/□以下であることが好ましく、マスク加工時のチャージアップを防止するためには0.5MΩ/□以下であることが好ましい。

【0056】なお、成膜時の放電安定性を確保しつつ上記組成の薄膜を得るためには、70～95mol%のシリコンと、金属とを含んだターゲットを、窒素を含む雰囲気中でスパッタリングすることにより、窒素、金属及びシリコンとを含む位相シフト層を形成して、位相シフトマスクブランクを製造することが好ましい。

【0057】これは、ターゲット中のシリコン含有量が95mol%より多いと、DCスパッタリングにおいては、ターゲット表面上（エロージョン部）に電圧をかけにくくなる（電気が通りにくくなる）ため、放電が不安定となり、また70mol%より少ないと、高光透過率

の光半透過部を構成する膜が得られないからである。

【0058】なお、成膜時の放電安定性は膜質にも影響し、放電安定性に優れると良好な膜質の光半透過部が得られる。

【0059】本発明には、図2に示すように、透明基板1上に、上記特定組成を有する光半透過膜3aを形成した位相シフトマスクブランクが含まれる。

【0060】上述した位相シフトマスク及びその製造方法において、透明基板は、使用する露光波長に対して透明な基板であれば特に制限されない。透明基板としては、例えば、石英基板、蛍石、その他各種ガラス基板（例えば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラス等）などが挙げられる。

【0061】また、パターン形成処理（パターンニング、マスク加工処理）は、一連の周知のリソグラフィ（フォト、電子線）工程（レジスト塗布、露光、現像、エッチング、レジスト剥離、洗浄など）によって行うことができ、特に制限されない。

【0062】

【実施例】以下、実施例にもとづき本発明をさらに詳細に説明する。

【0063】実施例1

ブランクの製造

透明基板の表面に窒化されたモリブデン及びシリコン（MoSiN系材料）の薄膜からなる光半透過膜を形成してKrFエキシマレーザー（波長248nm）用の位相シフトマスクブランクを得た。

【0064】具体的には、モリブデン（Mo）とシリコン（Si：ケイ素）との混合ターゲット（Mo：Si＝20：80mol%）を用い、アルゴン（Ar）と窒素（N₂）との混合ガス雰囲気（Ar：10%、N₂：90%、圧力：1.5×10⁻³Torr）で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたモリブデン及びシリコン（MoSiN）の薄膜（膜厚931オングストローム）を形成した。

【0065】図3に上記で得られた光半透過膜のESCA分析結果を示す。

【0066】図3より光半透過膜の膜組成（全体の平均値）は、Moが12.5原子%、Siが40.2原子%、Nが47.3原子%であった。ESCA分析結果では、光半透過膜の石英基板側と、表面側でOが検出されている。光半透過膜の表面側は成膜後に酸化されたものであり、基板側はSiO₂のOが界面で検出されたものである。このように酸化された場合、この酸化された部分における窒素の含有率が、好ましい範囲である30～60原子%より低下することになる。本発明で特徴づけている各組成の値は膜方向における表面側と基板側を除く膜の主要部分で考えているものである。なお、例えば、光半透過膜のうちでOを含まない主要部分の厚さが

全体の約87.5%を占めるのに対し、Oを含む石英基板側の厚さは全体の約8.0%以下、Oを含む表面側の厚さは全体の約4.5%以下である。参考のため、図4に酸化窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSSiON)からなる光半透過膜のESCA分析結果を示す。

【0067】本発明では、窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSSiN)の薄膜を作製しようとする、上記のように光半透過膜の石英基板側と表面側にOが含まれる場合があり(必ず含まれるとは限らない)、例えば、Oを含まない主要部分のMoSiN膜とOを含む表面側の膜とが何らかの相互作用を発揮する場合がないとは言えない。その意味では、本発明でいう窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSSiN)の薄膜には、このような表面近傍でOを含む態様も一態様として含まれる。

【0068】なお、上記ESCA分析結果では、光半透過膜の主要部分では、Oはほとんど検出されなかったが、実質的に膜特性に影響のない程度の量のOが含まれていてもよい。具体的には、5原子%以下程度の量のO₂が光半透過膜中に含まれていてもよい。

【0069】図5に膜組成(全体の平均値)及び膜特性(波長248nmにおける透過率、膜厚、屈折率)を示す。また、図6に、上記で得られた位相シフトマスクブランクの光透過率の波長依存性を示すグラフを示す。

【0070】得られた位相シフトマスクブランクの波長248nmにおける光透過率は5%、波長365nmにおける光透過率は19%、波長488nmにおける光透過率は40%であった。また、この位相シフトマスクブランクの位相シフト量(位相角) ϕ は181°、屈折率は2.34であった。なお、光透過率は分光光度計(日立(株)社製:モデル340)を用いて測定し、位相角は位相差測定機(レーザーテック(株)社製:MPM-248)を用いて測定した。

【0071】比較例1

ブランクの製造

透明基板の表面に酸化窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSSiON)の薄膜からなる光半透過膜を形成してKrFエキシマレーザー(波長248nm)用の位相シフトマスクブランクを得た。

【0072】具体的には、モリブデン(Mo)とシリコン(Si:ケイ素)との混合ターゲット(Mo:Si=33:67mol%)を用い、アルゴン(Ar)と亜酸化窒素(N₂O)との混合ガス雰囲気(Ar:84%、N₂O:16%、圧力:1.5×10⁻³Torr)で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に酸化窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSSiON)の薄膜(膜厚1378オングストローム)を形成した。

【0073】図5に膜組成(全体の平均値)及び膜特性(波長248nmにおける透過率、膜厚、屈折率)を示す。得られた位相シフトマスクブランクの波長248

nmにおける光透過率は2%、位相シフト量(位相角) ϕ は180°、屈折率は1.90であった。

【0074】上記実施例1、比較例1及び図5から明らかなように、窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSSiN)からなる薄膜にすることにより、酸化窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSSiON)からなる薄膜よりも、屈折率が大きいため、位相差を180°にするための膜厚を小さくすることができる。

【0075】次に、膜組成及び膜組成比を変化させたときの耐酸性、耐光性、導電性について調べた。

【0076】実施例2

ブランクの製造

透明基板の表面に窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSSiN系材料)の薄膜からなる光半透過膜を形成してKrFエキシマレーザー(波長248nm)用の位相シフトマスクブランクを得た。

【0077】具体的には、モリブデン(Mo)とシリコン(Si:ケイ素)との混合ターゲット(Mo:Si=30:70mol%)を用い、アルゴン(Ar)と窒素(N₂)との混合ガス雰囲気(Ar:10%、N₂:90%、圧力:1.5×10⁻³Torr)で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSSiN)の薄膜(膜厚855オングストローム)を形成した。

【0078】得られた位相シフトマスクブランクの光透過率(波長248nmにおける)は2%であり、位相シフト量(位相角) ϕ はほぼ180°であった。なお、光透過率は分光光度計(日立(株)社製:モデル340)を用いて測定し、位相角は位相差測定機(レーザーテック(株)社製:MPM-248)を用いて測定した。

【0079】図7に膜組成(全体の平均値)(組成比含む)及び膜特性(透過率、膜厚、屈折率、耐酸性、導電性)を示す。なお、耐酸性に関しては、120℃の熱濃硫酸(H₂SO₄)に2時間浸漬して変化が認められなかったものを「○」、変化が小さく許容範囲内のものを「△」、変化が大きく許容範囲外のものを「×」とした。

【0080】マスク加工

上記位相シフトマスクブランクの窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSSiN)からなる薄膜上に、レジスト膜を形成し、パターン露光、現像によりレジストパターンを形成した。次いで、エッチング(CF₄+O₂ガスによるドライエッチング)により、窒化されたモリブデン及びシリコンからなる薄膜の露出部分を除去し、窒化されたモリブデン及びシリコンからなる薄膜のパターン(ホール、ドット等)を得た。レジスト剥離後、100℃の98%硫酸(H₂SO₄)に15分間浸漬して硫酸洗浄し、純水等でリンスして、KrFエキシマレーザー用の位相シフトマスクを得た。

【0081】実施例3

モリブデンとシリコンとの比率を変えた混合ターゲット (Mo : Si = 20 : 80 mol %) を用い、透明基板上に窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiN) の薄膜 (膜厚 925 オングストローム) を形成したこと以外は、実施例 2 と同様にして位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクを得た。

【0082】図 7 に膜組成及び膜特性を示す。

【0083】実施例 4

モリブデンとシリコンとの比率を変えた混合ターゲット (Mo : Si = 10 : 90 mol %) を用い、透明基板 10 上に窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiN) の薄膜 (膜厚 969 オングストローム) を形成したこと以外は、実施例 2 と同様にして位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクを得た。

【0084】図 7 に膜組成及び膜特性を示す。

【0085】比較例 2

ブランクの製造

透明基板の表面に酸化窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiON) の薄膜からなる光半透過膜を形成して KrF エキシマレーザー (波長 248 nm) 用の位相 20 シフトマスクブランクを得た。

【0086】具体的には、モリブデン (Mo) とシリコン (Si : ケイ素) との混合ターゲット (Mo : Si = 33 : 67 mol %) を用い、アルゴン (Ar) と亜酸化窒素 (N₂O) との混合ガス雰囲気 (Ar : 76 %、N₂O : 24 %、圧力 : 1.5×10^{-3} Torr) で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に酸化窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiON) の薄膜 (膜厚 1278 オングストローム) を形成したこと以外 30 は、実施例 2 と同様にして位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクを得た。

【0087】図 7 に膜組成及び膜特性を示す。

【0088】実施例 5 ~ 7

ブランクの製造

透明基板の表面に窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiN) の薄膜からなる光半透過膜を形成して i 線 (波長 365 nm) 用の位相シフトマスクブランクを得た。

【0089】具体的には、モリブデン (Mo) とシリコン (Si : ケイ素) との混合ターゲット (Mo : Si = 20 : 80 mol %) を用い、アルゴン (Ar) と窒素 (N₂) との混合ガス雰囲気 (Ar : 62 ~ 52 %、N₂ : 38 ~ 48 %、圧力 : $1.2 \sim 1.7 \times 10^{-3}$ Torr) で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiN) の薄膜 (膜厚 1106 ~ 1177 オングストローム) を形成したこと以外は、実施例 2 と同様にして位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクを得た。

【0090】図 8 に膜組成及び膜特性を示す。なお、光透過率は分光光度計 (日立 (株) 社製 : モデル 340)

を用いて測定し、位相角は位相差測定機 (レーザーテック (株) 社製 : MPM-100) を用いて測定した。

【0091】比較例 3 ~ 5

ブランクの製造

透明基板の表面に酸化窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiON) の薄膜からなる光半透過膜を形成して i 線 (波長 365 nm) 用の位相シフトマスクブランクを得た。

【0092】具体的には、モリブデン (Mo) とシリコン (Si : ケイ素) との混合ターゲット (Mo : Si = 33 : 67 mol %) を用い、アルゴン (Ar) と亜酸化窒素 (N₂O) との混合ガス雰囲気 [(Ar : 86 %、N₂O : 14 %、圧力 : 1.5×10^{-6} Torr) (比較例 3)、(Ar : 85 %、N₂O : 15 %、圧力 : 1.5×10^{-6} Torr) (比較例 4)、(Ar : 83 %、N₂O : 17 %、圧力 : 1.5×10^{-6} Torr) (比較例 5)] で、反応性スパッタリングにより、透明基板上に酸化窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiON) の薄膜を形成したこと以外は、実施例 5 ~ 7 と同様にして位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクを得た。

【0093】図 8 に膜特性を示す。

【0094】評価

【0095】膜組成と膜特性

図 7 からわかるように、膜中の Si が少なくなると透過率は悪化し、耐酸性も低下する傾向にある。逆に、膜中の Si が多くなると透過率及び耐酸性は向上する傾向にあることがわかる。このことから、膜中の Si 含有率 (原子%) は、30 % 以上であることが好ましく、耐酸性を考慮すると 40 % 以上であることが好ましい。また、膜中の Si が多すぎると、抵抗値が高くなる傾向にあることがわかる。このことから、膜中の Si 含有率 (原子%) は、60 % 以下であることが好ましい。

【0096】また、図 7 及び図 8 からわかるように、膜中の組成を調整することで、屈折率及び膜厚を制御できることがわかる。

【0097】なお、屈折率が比較的高く、位相を反転させるための膜厚を極めて薄くできることから、生産性が向上することはもちろん、マスクのパターン段差が小さくなることから、機械的な擦り等による洗浄時のパターン破壊が減少し、また、エッチング速度を非常に速くできることから、石英基板等とのエッチング選択性がよいことがわかった。

【0098】導電性

さらに、図 7 及び図 8 からわかるように、膜中の組成を調整することで、導電性 (シート抵抗) を制御できることがわかる。

【0099】シート抵抗は、 $1.5 \text{ M}\Omega/\square$ 以下であることが好ましく、特に、成膜時の放電安定性を得るため 50 には $1 \text{ M}\Omega/\square$ 以下であることが好ましく、マスク加工

時のチャージアップを防止するためには $0.5 \text{ M}\Omega/\square$ 以下であることが好ましい。

【0100】図7及び図8からわかるように、比較例2の場合においては、膜自体の導電性が悪いため、成膜中に MoSi ターゲットの非エロージョン部に酸化窒化物が堆積されていき、これに伴い放電が不安定となる。したがって、透過率及び膜厚の制御性が悪く、膜に欠陥等が生じることがあった。

【0101】これに対して、実施例2～7の場合においては、膜自体の導電性が良いため、成膜中に放電が不安定になるとことがなく、したがって、透過率及び膜厚の制御性がよく、さらに、膜に欠陥等が生じることもなかった。また、位相シフトパターンに導電性が良いため、マスク使用時にパターンが静電気により破壊することも無い。

【0102】なお、ターゲット中のシリコン含有量が $95 \text{ mol}\%$ より多いと、DCスパッタにおいては、ターゲット表面上（エロージョン部）に電圧をかけにくくなる（電気が通りにくくなる）ため、放電が不安定となった。

【0103】耐酸性

本発明の窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiN) のブランクと、比較例の酸化窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiON) のブランクを、 100°C の 96% 硫酸 (H_2SO_4) に浸漬し、耐酸性を調べた。

【0104】その結果を図9に示す。図9は、これらのブランクの硫酸への浸漬時間に対する膜の光透過率（波長 248 nm における）、位相シフト量（波長 365 nm における）の変化を示すものである。

【0105】図9からわかるように、 100°C の硫酸に 120 分間浸漬した場合において、本発明の窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiN) の光透過率、位相シフト量の変化量は、比較例の酸化窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiON) の光透過率、位相シフト量の変化量に対し、それぞれ光透過率でほぼ $1/8$ 、位相シフト量でほぼ $1/6$ という小さい値であった。

【0106】次に、 100°C 硫酸 (H_2SO_4) を、 20°C の 2% アンモニア水溶液に替えて前述と同様に耐アルカリ性を調べた。

【0107】その結果を図10に示す。図10は、本発明と比較例のブランクのアンモニア水溶液への浸漬時間に対する膜の光透過率（波長 248 nm における）、位相シフト量（波長 365 nm における）の変化を示すものである。

【0108】図10からわかるように、 20°C のアンモニア水溶液に 120 分間浸漬した場合において、本発明の窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiN) の光透過率、位相シフト量の変化量は、比較例の酸化窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiON) の光透

過率、位相シフト量の変化量に対し、それぞれ光透過率でほぼ $1/5$ 、位相シフト量でほぼ $1/3$ という小さい値であった。

【0109】上記の結果から、本発明の位相シフトマスクブランクは、耐酸性に大変優れるものであった。

【0110】具体的に上述の実施例2～7及び比較例2における耐酸性の結果は、図7及び図8に示す通りで、それらの結果を総合すると以下ようになる。

【0111】実施例2～7で得られた位相シフトマスクの光透過率及び位相シフト量（位相差）等の光学特性は、位相シフトマスクブランクの光透過率及び位相差等の光学特性に対し、マスク加工工程における硫酸洗浄による光学特性の変化は微小であり、設定値に対するずれが少なく、耐酸性に優れたものであった。一方、比較例2で得られた位相シフトマスクの光透過率及び位相差等の光学特性は、マスク加工工程における硫酸洗浄により大きく変化し、設定値に対するずれが大きく、耐酸性に劣るものであった。

【0112】なお、実施例2～7で得られた位相シフトマスクの光透過率はすべて2以上であり、高い値を示した。

【0113】耐光性

本発明の窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiN) のブランクの耐光性を評価した。

【0114】試験方法としては、 MoSiN ブランクに、 $3.09 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、 200 Hz の KrF エキシマレーザー光（波長 248 nm ）を、累積照射エネルギー： $53.3 \text{ kJ}/\text{cm}^2$ まで照射したときの光透過率（波長 248 nm における）、位相シフト量（波長 365 nm における）、膜厚の変化を調べた。

【0115】その結果を図11に示す。なお、 KrF エキシマレーザーとしては、ラムダ・フィジックス社製：LPX200ccを使用した。

【0116】図11からわかるように、本発明の MoSiN ブランクは、光透過率で 0.21% 、位相シフト量で -0.43° 、膜厚で 1 nm しか変化がなく、耐光性に大変優れたものであった。

【0117】以上好ましい実施例をあげて本発明を説明したが、本発明は必ずしも上記実施例に限定されるものではない。

【0118】例えば、DCスパッタリングの代わりに、RFスパッタリングによって、光半透過部の薄膜を形成してもよい。なお、DCスパッタリングの方が効果は大である。

【0119】また、反応性スパッタの代わりに、金属、シリコン及び窒素を含むターゲットを用いたスパッタリングによって、光半透過部の薄膜を形成してもよい。なお、反応性スパッタの方が、比較的放電が安定であるためパーティクルが少ない。

【0120】また、実施例において、 Ar ガスの代わり

に、ヘリウム、ネオン、キセノン等の他の不活性ガスを
用いてもよい。

【0121】さらに、実施例において、Moの代わり
に、Ta、W、Ti、Cr等の金属を用いてもよい。

【0122】

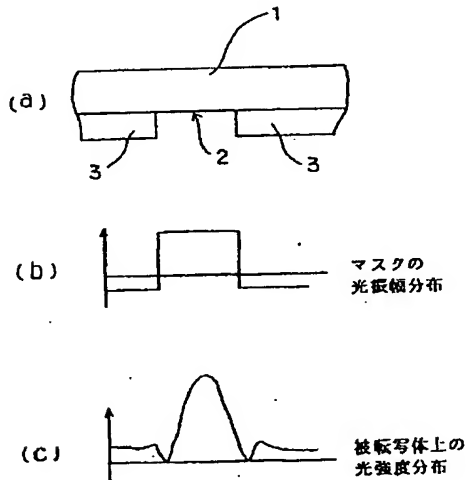
【発明の効果】以上説明したように本発明の位相シフト
マスクは、光半透過部を窒素、金属及びシリコンを主た
る構成要素とする物質からなる薄膜で構成するととも
に、この薄膜中の各構成要素の含有率（原子%）や比率
を特定することで、耐酸性、耐光性、導電性、屈折率
（膜厚）、透過率及びエッチング選択性などの膜特性に
優れた光半透過部を有し、光学特性（光透過率及び位相
シフト量など）を高精度に満たすと同時に、欠陥も少な
い。

【0123】本発明の位相シフトマスクブランクは、製
造プロセス等を考慮に入れた最適の膜特性を有してい
るので、光学特性を高精度に満たすと同時に、欠陥の少
ない光半透過部を有する位相シフトマスクを高歩留まりで容
易かつ安価に製造できる。

【0124】さらに、本発明では、特定組成のターゲッ
トを用いることで、上記膜特性に優れた光半透過部を有
する位相シフトマスクブランクを、安定的に、欠陥な
く製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図5】

	組成 (原子%)				透過率 (%)	膜厚 (Å)	屈折率
	Mo	Si	O	N			
実施例1	13	40	0	47	5	931	2.84
比較例1	15	27	40	17	2	1978	1.90

【図1】ハーフトーン型位相シフトマスクの転写原理を
説明するための図である。

【図2】ハーフトーン型位相シフトマスクブランクを示
す部分断面図である。

【図3】実施例1における光半透過膜のESCA分析結
果を示す図である。

【図4】光半透過膜 (MoSiON) のESCA分析結
果を示す図である。

【図5】膜組成及び膜特性を示す図である。

【図6】実施例1における光透過率の波長依存性を示す
図である。

【図7】膜組成及び膜特性を示す図である。

【図8】膜組成及び膜特性を示す図である。

【図9】本発明の位相シフトマスクブランクの耐酸性を
示す図である。

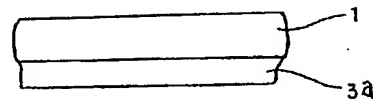
【図10】本発明の位相シフトマスクブランクの耐アル
カリ性を示す図である。

【図11】本発明の位相シフトマスクブランクの耐光性
を示す図である。

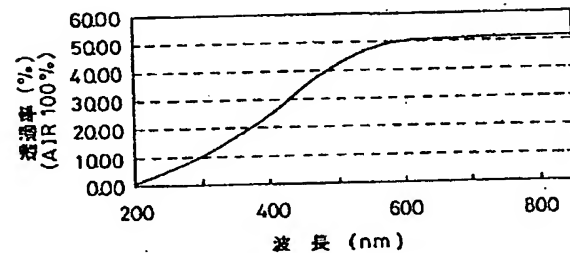
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 光透過部
- 3 光半透過部
- 3a 光半透過膜

【図2】



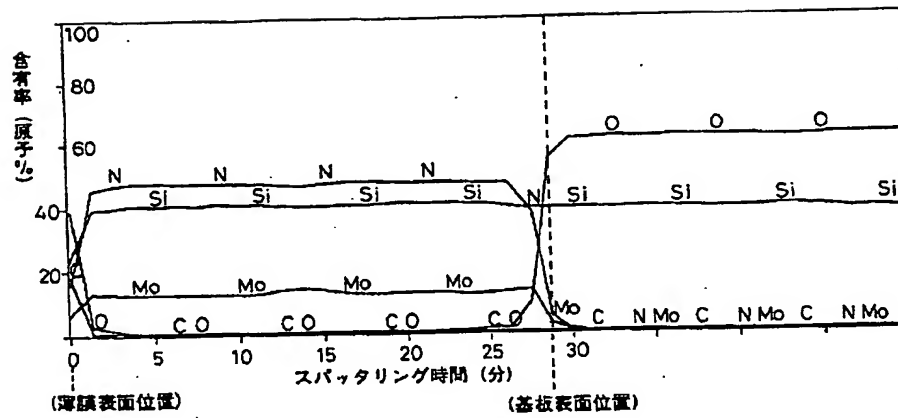
【図6】



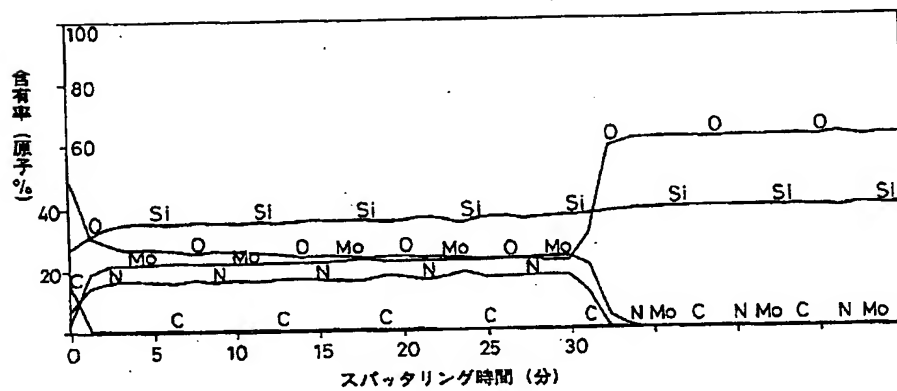
【図7】

	組成 (原子%)				組成比 Mo:Si	透過率 (%)	膜厚 (Å)	屈折率	耐酸性	導電性 (KΩ/D)
	O	N	Si	Mo						
実施例2	0	48	34	18	1:1.88	2	855	2.45	△	200
実施例3	0	47	40	13	1:9.07	5	925	2.84	○	600
実施例4	0	47	45	8	1:5.62	7	969	2.28	○	1500
比較例2	58	15	17	10	1:1.70	5	1278	1.97	×	8000

【図3】



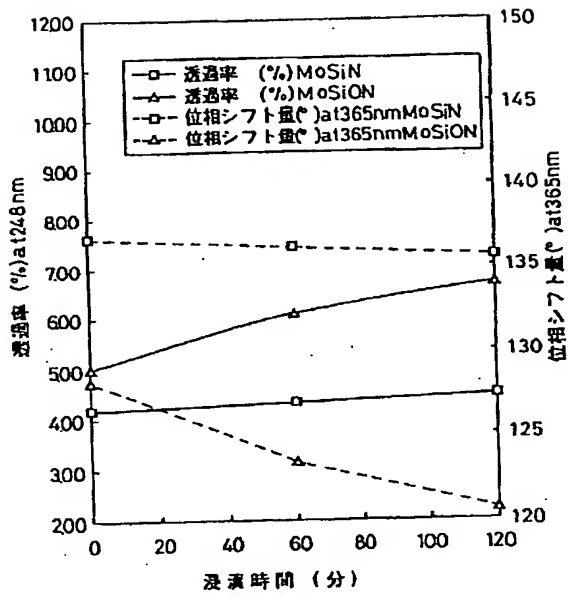
【図4】



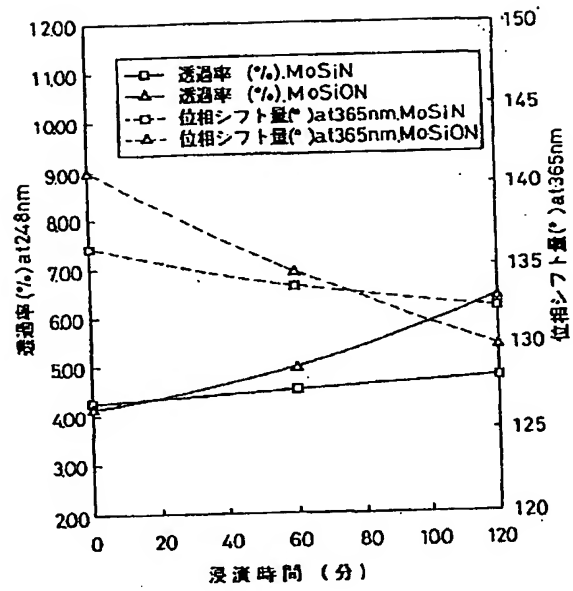
【図8】

	組成 (原子%)				組成比 Mo : Si	透過率 (%)	膜厚 (Å)	屈折率	耐酸性	導電性 (KΩ/D)
	O	N	Si	Mo						
実施例5	0	41	44	15	1:2.93	4	1108	2.65	○	12
実施例6	0	42	43	15	1:2.86	6	1141	2.60	○	44
実施例7	0	44	42	14	1:3.00	8	1177	2.55	○	150
比較例3	31	16	81	22	1:1.41	4	1495	2.22	○	50
比較例4	33	17	80	20	1:1.50	6	1800	2.14	○	200
比較例5	35	20	28	17	1:1.65	8	1705	2.07	△	400

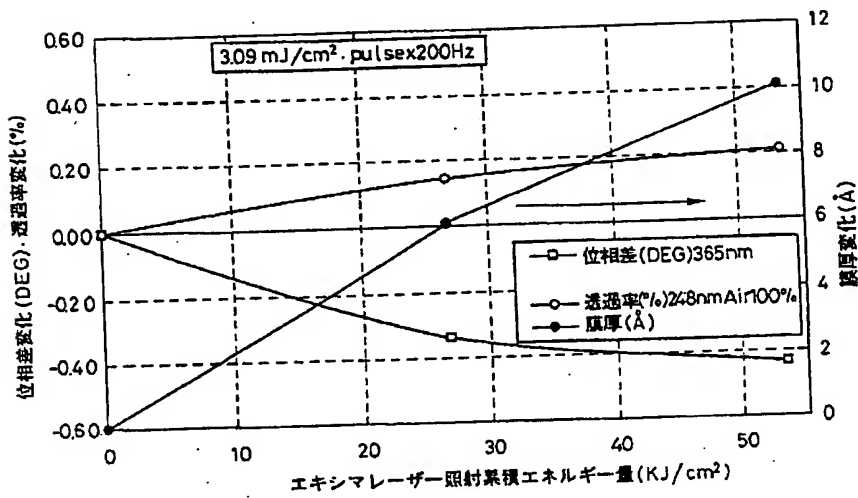
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平7-261370 (JP, A)
特開 平6-83034 (JP, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. 6, DB名)
G03F 1/00 - 1/16

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The light transmission section which it is [section] a mask for exposing a detailed pattern, and makes the light of the reinforcement which contributes substantially the mask pattern formed on a transparence substrate to exposure penetrate, It constitutes from the optical transfective section which makes the light of the reinforcement which does not contribute to exposure substantially penetrate. And by shifting the phase of the light which penetrated this optical transfective section, and making the phase of the light which penetrated this optical transfective section differ from the phase of the light which penetrated said light transmission section It is the phase shift mask which raises the contrast of the boundary section as the light which passed through the boundary section suburbs of said optical transfective section and light transmission section denies mutually and suits. The phase shift mask characterized by making into 34 to 60 atom % content of the component slack silicon of the matter which constitutes this thin film while constituting said optical transfective section from a thin film which consists of matter which uses nitrogen, a metal, and silicon as a main component.

[Claim 2] The light transmission section which it is [section] a mask for exposing a detailed pattern, and makes the light of the reinforcement which contributes substantially the mask pattern formed on a transparence substrate to exposure penetrate, It constitutes from the optical transfective section which makes the light of the reinforcement which does not contribute to exposure substantially penetrate. And by shifting the phase of the light which penetrated this optical transfective section, and making the phase of the light which penetrated this optical transfective section differ from the phase of the light which penetrated said light transmission section It is the phase shift mask which raises the contrast of the boundary section as the light which passed through the boundary section suburbs of said optical transfective section and light transmission section denies mutually and suits. While constituting said optical transfective section from a thin film which consists of matter which uses nitrogen, a metal, and silicon as a main component Said metal is a phase shift mask characterized by making into 30 to 60 atom % content of the component slack silicon of the matter which consists of molybdenum or titanium and constitutes this thin film.

[Claim 3] The light transmission section which it is [section] a mask for exposing a detailed pattern, and makes the light of the reinforcement which contributes substantially the mask pattern formed on a transparence substrate to exposure penetrate, It constitutes from the optical transfective section which makes the light of the reinforcement which does not contribute to exposure substantially penetrate. And by shifting the phase of the light which penetrated this optical transfective section, and making the phase of the light which penetrated this optical transfective section differ from the phase of the light which penetrated said light transmission section It is the phase shift mask which raises the contrast of the boundary section as the light which passed through the boundary section suburbs of said optical transfective section and light transmission section denies mutually and suits. It is the phase shift mask characterized by making into 1kohm/**-1.5M omega/** sheet resistance of the substrate which said metal consisted of molybdenum or titanium, and formed this thin film while constituting said optical transfective section from a thin film which consists of matter which uses nitrogen, a metal, and silicon as a main component.

[Claim 4] The phase shift mask with which the ratio of atomic % of the component slack metal of the matter which constitutes said thin film, and silicon is characterized by being metal:silicon =1:1.5-

6.0 in claim 1 thru/or a phase shift mask given in 3.

[Claim 5] The light transmission section which it is [section] a mask for exposing a detailed pattern, and makes the light of the reinforcement which contributes substantially the mask pattern formed on a transperence substrate to exposure penetrate, It constitutes from the optical transflective section which makes the light of the reinforcement which does not contribute to exposure substantially penetrate. And by shifting the phase of the light which penetrated this optical transflective section, and making the phase of the light which penetrated this optical transflective section differ from the phase of the light which penetrated said light transmission section It is the phase shift mask which raises the contrast of the boundary section as the light which passed through the boundary section suburbs of said optical transflective section and light transmission section denies mutually and suits. While constituting said optical transflective section from a thin film which consists of matter which uses nitrogen, a metal, and silicon as a main component Said metal is a phase shift mask characterized by making into 30 to 60 atom % content of the component slack nitrogen of the matter which consists of molybdenum or titanium and constitutes this thin film.

[Claim 6] the matter which constitutes said thin film in a phase shift mask according to claim 1 to 5 - a component -- the matter which makes content of silicon 30 to 60 atom %, and constitutes said thin film -- a component -- the phase shift mask characterized by having made content of nitrogen into 30 to 60 atom %, and making content of nitrogen higher than the content of silicon.

[Claim 7] The phase shift mask blank which is a phase shift mask blank used as a material of a phase shift mask according to claim 1 to 6, and is characterized by forming the thin film which consists of matter which uses nitrogen, a metal, and silicon as a main component on a transperence substrate.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the phase shift mask, the phase shift mask blank, and its manufacture approach of a halftone mold especially by giving phase contrast between the exposure light which penetrates a mask about the phase shift mask blank and its manufacture approach as the phase shift mask which enabled it to improve the resolution of an imprint pattern, and its material.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, reservation of high-resolution-izing which is two important properties required of photolithography, and the depth of focus has an opposite relation, and it was shown clearly only by a raise in NA of the lens of an aligner, and short wavelength-ization that usable resolution could not be improved (monthly publication Semiconductor World 1990.12, the 60th volume November [the] issue of application physics (1991), etc.).

[0003] The phase shift lithography attracts attention as a next-generation photolithography technique under such a situation. A phase shift lithography does not add modification to optical system, but is the approach of raising the resolution of optical lithography by modification of only a mask, and enables it to improve resolution by leaps and bounds by giving phase contrast between the exposure light which penetrates a photo mask using interference between the transmitted lights.

[0004] A phase shift mask is a mask which has information on the strength [optical] and topology simulataneously, and various types, such as the Levenson (Levenson) mold, an auxiliary pattern mold, and a self-align mold (edge enhancement mold), are known. Compared with the conventional photo mask which has only information on the strength [optical], these phase shift masks have a complicated configuration, and manufacture also takes an advanced technique to them.

[0005] As one of the phase shift mask of this, the phase shift mask called the so-called halftone mold phase shift mask is developed in recent years.

[0006] Since the optical transfective section will have two functions of the protection-from-light function which intercepts exposure light substantially, and the phase shift function to which the phase of light is shift (it is usually reversed), this halftone type of phase shift mask does not need to form separately a light-shielding film pattern and a phase shift film pattern, and has the description that a configuration is simple and manufacture is also easy.

[0007] The light transmission section 2 which makes the light of the reinforcement which contributes substantially the mask pattern formed on the transparence substrate 1 to exposure as the phase shift mask of a halftone mold is shown in drawing 1 penetrate (transparence substrate outcrop), It constitutes from the optical transfective section (phase-shifter [the protection-from-light section-cum-] section) 3 which makes the light of the reinforcement which does not contribute to exposure substantially penetrate (this drawing (a)). and the thing it is made for the phase of the light which was made to shift the phase of the light which penetrates this optical transfective section, and penetrated the optical transfective section to become the relation substantially reversed to the phase of the light which penetrated the light transmission section -- (-- this drawing (b)) -- The light which passes near the boundary section of the optical transfective section and the light transmission section, and turned to a partner's field mutually by diffraction phenomena denies mutually, and it is made to suit, it makes optical reinforcement in the boundary section zero mostly, and raises (this

drawing (c))., the contrast, i.e., the resolution, of the boundary section
 [0008] By the way, the optical transfective section in the phase shift mask of the halftone mold mentioned above needs to have the optimal value demanded about the both sides of light transmittance and the amount of phase shifts.

[0009] And the applicant for this patent is applying previously about the phase shift mask which can realize this optimal value demanded in the optical transfective section of a monolayer (JP,6-332152,A).

[0010] This phase shift mask constitutes the optical transfective section from a thin film which consists of metals, such as molybdenum, silicon, and matter that uses oxygen as a main component. Specifically, this matter is molybdenum silicide, oxidized molybdenum and silicon (it abbreviates to a MoSiO system ingredient) or the molybdenum by which oxidization nitriding was carried out, and silicon (it abbreviates to a MoSiON system ingredient).

[0011] According to this, by selecting an oxygen content or the content of oxygen and nitrogen, permeability can be controlled and the amount of phase shifts can be controlled by thickness of a thin film. Moreover, since a single etching medium can be used while being able to simplify a membrane formation process as compared with the case where it constitutes from multilayers which consist of an ingredient which can constitute the optical transfective section and is different with the film of the monolayer which consists of one kind of ingredient by constituting the optical transfective section from such matter, a production process can be simplified.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there is a problem as shown below in the conventional halftone mold phase shift mask mentioned above and its manufacture approach.

[0013] Namely, the molybdenum oxide silicide film or oxidization nitriding molybdenum silicide film which is the component of the optical transfective section of a phase shift mask Are weak in acids, such as a sulfuric acid used as pretreatment of washing in a mask production process, washing at the time of mask use, etc., or a penetrant remover. When the permeability of the optical transfective section and the value of phase contrast are especially set to KrF excimer laser light (248nm), Although the extinction coefficient (K) needed to be made small and whenever [oxidation], or whenever [oxidation nitriding] fully had to be raised as this means, acid resistance fell remarkably and the problem that a gap will arise was in the permeability and phase contrast which were set up.

[0014] Moreover, since oxide accumulated on the target front face (especially non-erosion field) and discharge became unstable as whenever [oxidation], or whenever [oxidization nitriding] were raised at the time of membrane formation of a phase shift mask blank, the controllability of transmission and thickness got worse and there was also a problem of being easy to produce a defect etc. in a blank.

[0015] Furthermore, since the relation between a film presentation and film properties, such as acid resistance, lightfastness, conductivity, a refractive index (thickness), transmission, and etch selectivity, was not solved, Since it is not the optimal film property which took the manufacture process etc. into consideration even if it has the optimal value demanded about the both sides of light transmittance and the amount of phase shifts in the phase of a blank, When it let a manufacture process etc. pass, the gap with the set point was produced, and there was a problem that the optimal phase shift mask could not be obtained.

[0016] This invention is made in view of the trouble mentioned above, and aims at offer of the phase shift mask and phase shift mask blank which have the optical transfective section excellent in film properties, such as acid resistance, lightfastness, conductivity, a refractive index (thickness), transmission, the amount of phase shifts, and etch selectivity.

[0017]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose the phase shift mask of this invention The light transmission section which it is [section] a mask for exposing a detailed pattern, and makes the light of the reinforcement which contributes substantially the mask pattern formed on a transparence substrate to exposure penetrate, It constitutes from the optical transfective section which makes the light of the reinforcement which does not contribute to exposure substantially penetrate. And by shifting the phase of the light which penetrated this optical

transflective section, and making the phase of the light which penetrated this optical transflective section differ from the phase of the light which penetrated said light transmission section. It is the phase shift mask which raises the contrast of the boundary section as the light which passed through the boundary section suburbs of said optical transflective section and light transmission section denies mutually and suits. While constituting said optical transflective section from a thin film which consists of matter which uses nitrogen, a metal, and silicon as a main component, it is considered as the configuration which made content of the component slack silicon of the matter which constitutes this thin film 34 to 60 atom %.

[0018] Moreover, the light transmission section which the phase shift mask of this invention is [section] a mask for exposing a detailed pattern, and makes the light of the reinforcement which contributes substantially the mask pattern formed on a transparence substrate to exposure penetrate. It constitutes from the optical transflective section which makes the light of the reinforcement which does not contribute to exposure substantially penetrate. And by shifting the phase of the light which penetrated this optical transflective section, and making the phase of the light which penetrated this optical transflective section differ from the phase of the light which penetrated said light transmission section. It is the phase shift mask which raises the contrast of the boundary section as the light which passed through the boundary section suburbs of said optical transflective section and light transmission section denies mutually and suits. While constituting said optical transflective section from a thin film which consists of matter which uses nitrogen, a metal, and silicon as a main component, said metal is considered as the configuration which made content of the component slack silicon of the matter which consists of molybdenum or titanium and constitutes this thin film 30 to 60 atom %.

[0019] Furthermore, the light transmission section which the phase shift mask of this invention is [section] a mask for exposing a detailed pattern, and makes the light of the reinforcement which contributes substantially the mask pattern formed on a transparence substrate to exposure penetrate. It constitutes from the optical transflective section which makes the light of the reinforcement which does not contribute to exposure substantially penetrate. And by shifting the phase of the light which penetrated this optical transflective section, and making the phase of the light which penetrated this optical transflective section differ from the phase of the light which penetrated said light transmission section. It is the phase shift mask which raises the contrast of the boundary section as the light which passed through the boundary section suburbs of said optical transflective section and light transmission section denies mutually and suits. While constituting said optical transflective section from a thin film which consists of matter which uses nitrogen, a metal, and silicon as a main component, said metal consists of molybdenum or titanium, and is considered as the configuration which made sheet resistance of the substrate in which this thin film was formed $1\text{ kohm}/\Omega\text{-}1.5\text{M}\Omega$.

[0020] Furthermore, the phase shift mask of this invention is considered as the configuration whose ratio of atomic % of the component slack metal of the matter which constitutes said thin film, and silicon is metal:silicon = 1:1.5-6.0 in the phase shift mask of above-mentioned this invention.

[0021] Moreover, the light transmission section which the phase shift mask of this invention is [section] a mask for exposing a detailed pattern, and makes the light of the reinforcement which contributes substantially the mask pattern formed on a transparence substrate to exposure penetrate. It constitutes from the optical transflective section which makes the light of the reinforcement which does not contribute to exposure substantially penetrate. And by shifting the phase of the light which penetrated this optical transflective section, and making the phase of the light which penetrated this optical transflective section differ from the phase of the light which penetrated said light transmission section. It is the phase shift mask which raises the contrast of the boundary section as the light which passed through the boundary section suburbs of said optical transflective section and light transmission section denies mutually and suits. While constituting said optical transflective section from a thin film which consists of matter which uses nitrogen, a metal, and silicon as a main component, said metal is considered as the configuration which made content of the component slack nitrogen of the matter which consists of molybdenum or titanium and constitutes this thin film 30 to 60 atom %.

[0022] furthermore, the matter with which the phase shift mask of this invention constitutes said thin

film in the phase shift mask of above-mentioned this invention -- a component -- the matter which makes content of silicon 30 to 60 atom %, and constitutes said thin film -- a component -- it has considered as the configuration which made content of nitrogen 30 to 60 atom %, and made content of nitrogen higher than the content of silicon.

[0023] Moreover, the phase shift mask blank of this invention is a phase shift mask blank used as a material of the phase shift mask of above-mentioned this invention, and is considered as the configuration in which the thin film which consists of matter which uses nitrogen, a metal, and silicon as a main component was formed on the transperence substrate.

[0024]

[Function] While the phase shift mask of this invention constitutes the optical transflective section from a thin film which consists of matter which uses nitrogen, a metal, and silicon as a main component By specifying the content (atomic %) and the ratio of each component in this thin film While having the optical transflective section excellent in film properties, such as acid resistance, lightfastness, conductivity, a refractive index (thickness), transmission, and etch selectivity, and filling optical properties (light transmittance, the amount of phase shifts, etc.) with high precision, there are also few defects.

[0025] It can manufacture easily [in the high yield] and cheaply the phase shift mask which has the optical transflective section with few defects while it fills an optical property with high precision, since the phase shift mask blank of this invention has the optimal film property which took the manufacture process etc. into consideration. Furthermore, by this invention, the phase shift mass KUKUBU rank which has the optical transflective section excellent in the above-mentioned film property can be stably manufactured without a defect by using the target of a specific presentation.

[0026] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0027] The thin film which consists the optical transflective section in a halftone mold phase shift mask of matter which uses a metal, silicon, and nitrogen as a main component constitutes from this invention. Thus, although acid resistance improves and discharge is stable with constituting the optical transflective section from a thin film which does not contain oxygen compared with the case where oxygen is included, it cannot be said that just this is enough.

[0028] Here, as a metal, although molybdenum, a tantalum, a tungsten, titanium, chromium, etc. are mentioned, when a film property etc. is taken into consideration, molybdenum or titanium is desirable.

[0029] The integrated state of the matter which constitutes the optical transflective section is complicated, and cannot generally be said. This is because it is not appropriate for SiN, MoSiN, MoN, etc. to be intricately related and to write with a simple chemical formula in the nitride of molybdenum and silicon. Moreover, about the ratio of a component, it is complicated in the depth direction because of component ratios differing etc., and cannot generally say to it.

[0030] As matter which uses as a main component the metal which constitutes the optical transflective section, silicon, and nitrogen Molybdenum and silicon (it abbreviates to a MoSiN system ingredient) which were specifically nitrided, The nitrided tantalum and silicon (it abbreviates to a TaSiN system ingredient), the nitrided tungsten, and silicon (it abbreviates to a WSiN system ingredient), The nitrided titanium and silicon (it abbreviates to a TiSiN system ingredient), the nitrided chromium, silicon (it abbreviates to a CrSiN system ingredient), etc. are mentioned. In addition, a minute amount or optimum dose **** is sufficient as these matter in carbon, hydrogen, a fluorine, helium, etc. as the compound of these matter, or mixture with these matter in the range which does not spoil the function as the optical transflective section.

[0031] In this invention, matter, such as mixture with the nitride of molybdenum silicide, the nitride of tantalum silicide, the nitride of tungsten silicide, the nitride of titanium silicide or more than a kind of these matter, silicon nitride, and/or a metal nitride, is also included as matter which constitutes the optical transflective section, for example.

[0032] moreover -- this invention -- for example -- Matter generally written conventionally, such as nitriding molybdenum silicide (MoSiN), tantalum nitride silicide (TaSiN), nitriding tungsten silicide (WSiN), and titanium nitride silicide (TiSiN), is also included as matter which constitutes the optical transflective section.

[0033] The optical transflective section has two functions of the protection-from-light function

which intercepts exposure light substantially, and the phase shift function to which the phase of light is shifted.

[0034] Since the values of these functions differ according to the exposure light source at the time of mask use, and its wavelength, they need to correspond to the exposure light source to be used and its wavelength, and need to design and choose the value. As the exposure light source and its wavelength, i line (wavelength of $\lambda = 365\text{nm}$) of a mercury lamp, g line (wavelength of $\lambda = 436\text{nm}$) of a mercury lamp, a KrF excimer laser (wavelength of $\lambda = 248\text{nm}$), an ArF excimer laser (wavelength of $\lambda = 193\text{nm}$), etc. are mentioned, for example.

[0035] The amount of phase shifts of the optical transfective section is controlled by adjusting the refractive index (a damping coefficient being included) which becomes settled according to the film presentation (nitrogen content (atomic %), silicon content (atomic %), metal content (atomic %)) of the film which constitutes the optical transfective section, and thickness.

[0036] If the refractive index of λ and the optical transfective section is set to n for the wavelength of ϕ and exposure light, the thickness d of the optical transfective section can determine the amount of phase shifts by the following (1) formula.

[0037]

$$d = (\phi/360) \times [\lambda/(n-1)] \quad (1)$$

[0038] (1) Although it is most desirable from a viewpoint of the improvement in resolution that it is 180 degrees as for the amount ϕ of phase shifts in a formula, you may be 160 degrees - about 200 degrees practical.

[0039] Although the light transmittance (protection-from-light engine performance) to the exposure light of the optical transfective section is based also on the sensibility of the resist used in the case of pattern formation, such as a semiconductor device, about 2 - 20% of generally it is desirable. Since the phase effectiveness is [the one where permeability is higher] high within the limits of this, the higher one of light transmittance is desirable. However, in the case of the Rhine & tooth space, the one where permeability is lower is desirable, and when it is the pattern of the Hall system, the one where permeability is higher is desirable [in the case of].

[0040] The light transmittance of the optical transfective section can control the nitrogen content in the film which constitutes the optical transfective section (atomic %), silicon content (atomic %), and metal content (atomic %) by mainly adjusting.

[0041] In this invention, it is characterized by specifying the content (atomic %) and the ratio of each component in the thin film which consists of matter which uses as a main component the nitrogen, the metal, and silicon which constitute the optical transfective section.

[0042] This is because it is necessary to determine the presentation of the thin film which cannot say that just this is enough but constitutes the optical transfective section, taking a manufacture process etc. into consideration, although making coincidence satisfied with the film of a monolayer of light transmittance and the value optimal about the both sides of the amount ϕ of phase shifts are the absolute conditions required of the optical transfective section.

[0043] It is specifically strong in acids, such as a sulfuric acid used as pretreatment of washing in a mask production process, washing at the time of mask use, etc., or a penetrant remover, and it necessary to consider as a film presentation which a gap does not produce in the permeability and phase contrast which were set up by acid cleaning.

[0044] Moreover, it is necessary to consider as the film presentation which was excellent in conductivity for the charge-up prevention at the time of the stability at the time of membrane formation, or mask processing. Since a compound (oxide) accumulates on a target front face (especially non-erosion field) and discharge becomes unstable in detail at the time of membrane formation of a phase shift mask blank, the controllability of transmission and thickness gets worse and it is easy to produce a defect etc. in a blank. Moreover, if the conductivity of a mask blank is bad, drawing impossible or drawing precision will fall, or it will be easy to produce a defect etc. on a mask by the charge up at the time of mask processing.

[0045] Furthermore, a refractive index is comparatively high and it is necessary to consider as the film presentation which can make thickness for reversing a phase thin. This is making thickness thin and is because the pattern destruction at the time of washing (scrub washing etc.) by mechanical friction etc. can be decreased from the level difference of a mask pattern becoming small as well as

productivity improving.

[0046] Moreover, it is necessary to consider as a film presentation to which etch selectivity with a quartz substrate etc. becomes good. This is for minimizing the amounts of etching, such as a quartz substrate, and avoiding fluctuation of the amount ϕ of phase shifts.

[0047] In this invention, the content (atomic %) and the ratio of each component in the thin film which constitutes the optical transfective section are specified from each above-mentioned viewpoint. Under the present circumstances, since the film presentation in the field (surface layer) of the fixed depth affects detergency, conductivity, etc. from the front face of the optical transfective section, it is important.

[0048] In this invention, content of the silicon in the thin film which consists of matter which uses as a main component the nitrogen, the metal, and silicon which constitute the optical transfective section is made into 30 to 60 atom %.

[0049] The content of silicon mainly affects permeability. High transmission becomes is it hard to be obtained that the content of silicon is under 30 atom %, and if 60 atom % is exceeded, etch selectivity with a quartz substrate etc. will fall. As for the content of this viewpoint to silicon, it is more desirable to consider as 40 to 50 atom %.

[0050] It is desirable that the ratio of the metal in the thin film which consists of matter which uses as a main component the nitrogen, the metal, and silicon which constitute the optical transfective section from this invention, and atomic % of silicon sets to metal:silicon = 1:1.5-6.0.

[0051] The ratio of a metal and silicon mainly affects acid resistance and lightfastness. Acid resistance worsens that the ratio of a metal and silicon is less than 1.8, and resistance will become high if 6.0 is exceeded. As for the ratio of this viewpoint to a metal and silicon, it is more desirable to be referred to as metal:silicon = 1:2.0-5.0.

[0052] It is desirable to make into 30 to 60 atom % content of the nitrogen in the thin film which consists of matter which uses as a main component the nitrogen, the metal, and silicon which constitute the optical transfective section from this invention.

[0053] The content of nitrogen mainly affects transmission and an etching property like silicon. Since high transmission becomes is it hard to be obtained that the content of nitrogen is under 30 atom %, and an etching rate will become extremely quick if 60 atom % is exceeded, CD control becomes difficult.

[0054] It is desirable to make into $1\text{kohm}/** - 1.5\text{ M } \omega / **$ extent sheet resistance of the substrate (blank) in which the conductivity of a thin film and a thin film were formed, by specifying the content (atomic %) and the ratio of each component in the thin film which consists of matter which uses as a main component the nitrogen, the metal, and silicon which constitute the optical transfective section from this invention.

[0055] Conductivity (sheet resistance) mainly affects the target discharge stability at the time of membrane formation, and the charge-up prevention engine performance at the time of mask processing. It is desirable that they are below $1.5\text{ M } \omega / **$, and in order to acquire the discharge stability at the time of membrane formation especially, as for sheet resistance, it is desirable that they are below $1\text{ M } \omega / **$, and in order to prevent the charge up at the time of mask processing, it is desirable [sheet resistance] that they are below $0.5\text{ M } \omega / **$.

[0056] In addition, in order to obtain the thin film of the above-mentioned presentation, securing the discharge stability at the time of membrane formation, it is desirable by carrying out sputtering of the target containing 70-95-mol % of silicon, and a metal in the ambient atmosphere containing nitrogen to form the phase shift layer containing nitrogen, a metal, and silicon, and to manufacture a phase shift mask blank.

[0057] this is because the film which constitutes the optical transfective section of the Takamitsu permeability will not be obtained if discharge becomes unstable and it is fewer than 70-mol%, since it will be hard coming to apply an electrical potential difference on a target front face (erosion section) in DC sputtering (the electrical and electric equipment -- a passage -- hard -- it becomes), if there are more silicone contents in a target than 95-mol%.

[0058] In addition, the discharge stability at the time of membrane formation also influences membraneous quality, and if excelled in discharge stability, the optical transfective section of good membraneous quality will be obtained.

[0059] As shown in drawing 2, the phase shift mask blank in which optical diffusion-shell 3a which has the above-mentioned specific presentation was formed on the transparence substrate 1 is contained in this invention.

[0060] In the phase shift mask mentioned above and its manufacture approach, to the exposure wavelength to be used, a transparence substrate will not be restricted, especially if it is a transparent substrate. As a transparence substrate, a quartz substrate, fluorite, other various glass substrates (for example, soda lime glass, alumino silicate glass, aluminoborosilicate glass, etc.), etc. are mentioned, for example.

[0061] Moreover, the lithography (photograph, electron ray) processes (resist spreading, exposure, development, etching, resist exfoliation, washing, etc.) of a series of common knowledge can perform pattern formation processing (pattern NINGU, mask processing processing), and it is not restricted especially.

[0062]

[Example] Hereafter, based on an example, this invention is further explained to a detail.

[0063] The optical diffusion shell which consists of a thin film of the molybdenum nitrided by the front face of the manufacture transparence substrate of example 1 blank and silicon (MoSiN system ingredient) was formed, and the phase shift mask blank for KrF excimer lasers (wavelength of 248nm) was obtained.

[0064] Using the mixed target (Mo:Si=20:80-mol%) of molybdenum (Mo) and silicon (Si: silicon), it is the mixed-gas ambient atmosphere (Ar:10% and N₂:90%, pressure:1.5x10⁻³Torr) of an argon (Ar) and nitrogen (N₂), and, specifically, the thin film (931Å of thickness) of the molybdenum nitrided by reactive sputtering on the transparence substrate and silicon (MoSiN) was formed.

[0065] The ESCA analysis result of the optical diffusion shell obtained above by drawing 3 is shown.

[0066] For Mo, 12.5 atoms % and Si were [40.2 atoms % and N of the film presentation (the whole average) of the optical diffusion shell] 47.3 atoms %s from drawing 3. O is detected by the quartz substrate [of the optical diffusion shell], and front-face side by the ESCA analysis result. The front-face side of the optical diffusion shell oxidizes after membrane formation, and O of SiO₂ is detected by the substrate side by the interface. Thus, when it oxidizes, it will fall from 30 whose content of the nitrogen in this part that oxidized is the desirable range - 60 atom %. The value of each presentation characterized by this invention is considered by part for the principal part of the film except the front-face side in the direction of the film, and a substrate side. In addition, the thickness by the side of the front face where the thickness by the side of the quartz substrate which contains O to, for example, the thickness for the principal part which does not contain O occupying about 87.5% of the whole among optical diffusion shell contains O about 8.0% or less of the whole is about 4.5% or less of the whole. The ESCA analysis result of the optical diffusion shell which becomes drawing 4 from the molybdenum and silicon (MoSiON) by which oxidization nitriding was carried out is shown for reference.

[0067] In this invention, if it is going to produce the thin film of the nitrided molybdenum and silicon (MoSiN), the case where the MoSiN film for the principal part which O may be contained in a quartz substrate [of the optical diffusion shell] and front-face side as mentioned above (not necessarily surely contained), for example, does not contain O, and the film by the side of the front face containing O demonstrate a certain interaction cannot be said to be that there is nothing. In the semantics, the mode which contains O such near the front face is also contained in the thin film of the nitrided molybdenum as used in the field of this invention, and silicon (MoSiN) as one mode.

[0068] In addition, by the above-mentioned ESCA analysis result, by part for the principal part of the optical diffusion shell, although O was hardly detected, O of the amount of extent which does not have effect in a film property substantially may be contained. Specifically, O₂ of the amount of below pentatomic % extent may be contained in the optical diffusion shell.

[0069] A film presentation (the whole average) and the permeability in the film property (wavelength 248) nm, thickness, and a refractive index are shown in drawing 5. Moreover, the graph which shows the wavelength dependency of the light transmittance of the phase shift mask blank obtained above by drawing 6 is shown.

[0070] Light transmittance [in / in light transmittance / in / in the light transmittance in the

wavelength of 248nm of the obtained phase shift mask blank / 5% and the wavelength of 365nm / 19% and the wavelength of 488nm] was 40%. Moreover, the amount phi of phase shifts of this phase shift mask blank (phase angle) was 181 degrees, and the refractive index was 2.34. In addition, light transmittance was measured using the spectrophotometer (made in Hitachi: model 340), and the phase angle was measured using the phase contrast measurement machine (Lasertec make: MPM-248).

[0071] The optical diffusion shell which consists of a thin film of the molybdenum by which oxidization nitriding was carried out, and silicon (MoSiON) was formed in the front face of the manufacture transparence substrate of example of comparison 1 blank, and the phase shift mask blank for KrF excimer lasers (wavelength of 248nm) was obtained.

[0072] The mixed target (Mo:Si=33:67-mol%) of molybdenum (Mo) and silicon (Si: silicon) is specifically used. In the mixed-gas ambient atmosphere (Ar:84%, N₂O:16%, and pressure:1.5x10⁻³Torr) of an argon (Ar) and nitrous oxide (N₂O) By reactive sputtering, the thin film (1378A of thickness) of the molybdenum by which oxidization nitriding was carried out, and silicon (MoSiON) was formed on the transparence substrate.

[0073] A film presentation (the whole average) and the permeability in the film property (wavelength 248) nm, thickness, and a refractive index are shown in drawing 5 . The light transmittance in the wavelength of 248nm of the obtained phase shift mask blank was [180 degrees and the refractive index of the amount phi of phase shifts (phase angle)] 1.90 2%.

[0074] Since the refractive index is larger than the thin film which consists of the molybdenum and silicon (MoSiON) by which oxidization nitriding was carried out by making it the thin film which consists of the molybdenum and silicon (MoSiN) which were nitrided so that clearly from the above-mentioned example 1, the example 1 of a comparison, and drawing 5 , thickness for making phase contrast into 180 degrees can be made small.

[0075] Next, it investigated about the acid resistance when changing a film presentation and a film presentation ratio, lightfastness, and conductivity.

[0076] The optical diffusion shell which consists of a thin film of the molybdenum nitrided by the front face of the manufacture transparence substrate of an example 2 <U> blank and silicon (MoSiN system ingredient) was formed, and the phase shift mask blank for KrF excimer lasers (wavelength of 248nm) was obtained.

[0077] Using the mixed target (Mo:Si=30:70-mol%) of molybdenum (Mo) and silicon (Si: silicon), it is the mixed-gas ambient atmosphere (Ar:10% and N₂:90%, pressure:1.5x10⁻³Torr) of an argon (Ar) and nitrogen (N₂), and, specifically, the thin film (855A of thickness) of the molybdenum nitrided by reactive sputtering on the transparence substrate and silicon (MoSiN) was formed.

[0078] The light transmittance (it can set in wavelength of 248nm) of the obtained phase shift mask blank was 2%, and the amount phi of phase shifts (phase angle) was about 180 degrees. In addition, light transmittance was measured using the spectrophotometer (made in Hitachi: model 340), and the phase angle was measured using the phase contrast measurement machine (Lasertec make: MPM-248).

[0079] A film presentation (the whole average) (presentation ratio ****) and a film property (permeability, thickness, a refractive index, acid resistance, conductivity) are shown in drawing 7 . In addition, about acid resistance, small, "****" and change are large and "O" and change made [what it was immersed in 120-degree C heat concentrated sulfuric acid (H₂SO₄) for 2 hours, and change was not accepted in] the thing outside tolerance "x" for the thing in tolerance.

[0080] On the thin film which consists of the molybdenum and silicon (MoSiN) with which the mask processing above-mentioned phase shift mask blank was nitrided, the resist film was formed and the resist pattern was formed by pattern exposure and development. Subsequently, the patterns (a hole, dot, etc.) of the thin film which removes the exposed part of the thin film which consists of the molybdenum and silicon which were nitrided by etching (dry etching by CF₄+O₂ gas), and consists of the molybdenum and silicon which were nitrided were obtained. After resist exfoliation, it was immersed in 100-degree C 98% sulfuric acid (H₂SO₄) for 15 minutes, sulfuric acid treatment was carried out, the rinse was carried out with pure water etc., and the phase shift mask for KrF excimer lasers was obtained.

[0081] The phase shift mask blank and the phase shift mask were obtained like the example 2 except

having formed the thin film (925A of thickness) of the molybdenum nitrided on the transparence substrate, and silicon (MoSiN) using the mixed target (Mo:Si=20:80-mol%) into which the ratio of example 3 molybdenum and silicon was changed.

[0082] A film presentation and a film property are shown in drawing 7.

[0083] The phase shift mask blank and the phase shift mask were obtained like the example 2 except having formed the thin film (969A of thickness) of the molybdenum nitrided on the transparence substrate, and silicon (MoSiN) using the mixed target (Mo:Si=10:90-mol%) into which the ratio of example 4 molybdenum and silicon was changed.

[0084] A film presentation and a film property are shown in drawing 7.

[0085] The optical diffusion shell which consists of a thin film of the molybdenum by which oxidization nitriding was carried out, and silicon (MoSiON) was formed in the front face of the manufacture transparence substrate of example of comparison 2 blank, and the phase shift mask blank for KrF excimer lasers (wavelength of 248nm) was obtained.

[0086] The mixed target (Mo:Si=33:67-mol%) of molybdenum (Mo) and silicon (Si: silicon) is specifically used. In the mixed-gas ambient atmosphere (Ar:76%, N₂O:24%, and pressure:1.5x10⁻³Torr) of an argon (Ar) and nitrous oxide (N₂O) By reactive sputtering, the phase shift mask blank and the phase shift mask were obtained like the example 2 except having formed the thin film (1278A of thickness) of the molybdenum by which oxidization nitriding was carried out, and silicon (MoSiON) on the transparence substrate.

[0087] A film presentation and a film property are shown in drawing 7.

[0088] The optical diffusion shell which consists of a thin film of the molybdenum nitrided by the front face of the manufacture transparence substrate of five to example 7 blank and silicon (MoSiN) was formed, and the phase shift mask blank for i lines (wavelength of 365nm) was obtained.

[0089] The mixed target (Mo:Si=20:80-mol%) of molybdenum (Mo) and silicon (Si: silicon) is specifically used. In the mixed-gas ambient atmosphere (Ar:62-52%, 2:38 - 48% of N, a pressure: 1.2 - 1.7x10⁻³Torr) of an argon (Ar) and nitrogen (N₂) By reactive sputtering, the phase shift mask blank and the phase shift mask were obtained like the example 2 except having formed the thin film (1106-1177A of thickness) of the molybdenum nitrided on the transparence substrate, and silicon (MoSiN).

[0090] A film presentation and a film property are shown in drawing 8. In addition, light transmittance was measured using the spectrophotometer (made in Hitachi: model 340), and the phase angle was measured using the phase contrast measurement machine (Lasertec make: MPM-100).

[0091] The optical diffusion shell which consists of a thin film of the molybdenum by which oxidization nitriding was carried out, and silicon (MoSiON) was formed in the front face of the manufacture transparence substrate of three to example of comparison 5 blank, and the phase shift mask blank for i lines (wavelength of 365nm) was obtained.

[0092] The mixed target (Mo:Si=33:67-mol%) of molybdenum (Mo) and silicon (Si: silicon) is specifically used. mixed-gas ambient atmosphere [of an argon (Ar) and nitrous oxide (N₂O)] [(Ar: - 86%) N₂O: 14% and pressure:1.5x10⁻⁶Torr (example 3 of a comparison), (Ar:85%, N₂O:15%, and pressure:1.5x10⁻⁶Torr) By] (example 5 of a comparison (Ar:83%, N₂O:17%, and pressure:1.5x10⁻⁶Torr)) (example 4 of a comparison) By reactive sputtering, the phase shift mask blank and the phase shift mask were obtained like examples 5-7 except having formed the thin film of the molybdenum by which oxidization nitriding was carried out, and silicon (MoSiON) on the transparence substrate.

[0093] A film property is shown in drawing 8.

[0094] Evaluation [0095] When Si in the film decreases so that a film presentation and film property drawing 7 may show, permeability gets worse and is in the inclination for acid resistance to also fall. On the contrary, when Si in the film increases, it turns out that permeability and acid resistance tend to improve. When it is desirable that it is 30% or more as for Si content in the film (atomic %) and acid resistance is taken into consideration from this, it is desirable that it is 40% or more. Moreover, when there is too much Si in the film, it turns out that it is in the inclination for resistance to become high. As for Si content in [this to] the film (atomic %), it is desirable that it is 60% or less.

[0096] Moreover, as drawing 7 and drawing 8 show, it turns out that a refractive index and thickness

are controllable by adjusting the presentation in the film.

[0097] In addition, the refractive index was comparatively high, and as well as productivity improving, since thickness for reversing a phase can be made very thin, since the pattern destruction at the time of washing by mechanical grinding etc. decreased and the etch rate was made very quick from the pattern level difference of a mask becoming small, it turned out that etch selectivity with a quartz substrate etc. is good.

[0098] As drawing 7 and drawing 8 show a conductive pan, it turns out that conductivity (sheet resistance) is controllable by adjusting the presentation in the film.

[0099] It is desirable that they are below $1.5 \text{ M } \omega / **$, and in order to acquire the discharge stability at the time of membrane formation especially, as for sheet resistance, it is desirable that they are below $1 \text{ M } \omega / **$, and in order to prevent the charge up at the time of mask processing, it is desirable [sheet resistance] that they are below $0.5 \text{ M } \omega / **$.

[0100] In the case of the example 2 of a comparison, since the conductivity of the film itself is bad, the oxidation nitride accumulates during membrane formation at the non-erosion section of a MoSi target, and discharge becomes unstable in connection with this, so that drawing 7 and drawing 8 may show. Therefore, the controllability of permeability and thickness might be bad and the defect etc. might arise on the film.

[0101] On the other hand, in the case of examples 2-7, since the conductivity of the film itself was good, when discharge became unstable during membrane formation, there were nothings, therefore the controllability of permeability and thickness was good for it, and a defect etc. did not arise on the film further. Moreover, since the conductivity of a phase shift pattern is good, a pattern does not break with static electricity at the time of mask use.

[0102] in addition, in DC sputter, when there were more silicone contents in a target than 95-mol%, since it was hard coming to apply an electrical potential difference on a target front face (erosion section) (the electrical and electric equipment -- a passage -- hard -- it becomes), discharge became unstable.

[0103] The blank of the molybdenum with which acid-proof this invention was nitrided, and silicon (MoSiN), and the blank of the molybdenum with which the oxidization nitriding of the example of a comparison was carried out, and silicon (MoSiON) were immersed in 100-degree C 96% sulfuric acid (H_2SO_4), and acid resistance was investigated.

[0104] The result is shown in drawing 9. Drawing 9 shows change of the light transmittance (it can set in wavelength of 248nm) of the film to the immersion time amount to the sulfuric acid of these blanks, and the amount of phase shifts (it can set in wavelength of 365nm).

[0105] the variation of the light transmittance of the molybdenum with which, as for the variation of the light transmittance of the molybdenum with which this invention was nitrided when it was immersed in a 100-degree C sulfuric acid for 120 minutes so that drawing 9 may show, and silicon (MoSiN), and the amount of phase shifts, the oxidization nitriding of the example of a comparison was carried out, and silicon (MoSiON), and the amount of phase shifts -- receiving -- respectively -- light transmittance -- about 1/8 and the amount of phase shifts -- about -- it was a small value of one sixth.

[0106] Next, 100-degree-C sulfuric acid (H_2SO_4) was replaced with the aqueous ammonia solution 20-degree C%, and alkali resistance was investigated like the above-mentioned.

[0107] The result is shown in drawing 10. Drawing 10 shows change of the light transmittance (it can set in wavelength of 248nm) of the film to the immersion time amount to the aqueous ammonia solution of the blank of this invention and the example of a comparison, and the amount of phase shifts (it can set in wavelength of 365nm).

[0108] the variation of the light transmittance of the molybdenum with which, as for the variation of the light transmittance of the molybdenum with which this invention was nitrided when it was immersed in a 20-degree C aqueous ammonia solution for 120 minutes so that drawing 10 may show, and silicon (MoSiN), and the amount of phase shifts, the oxidization nitriding of the example of a comparison was carried out, and silicon (MoSiON), and the amount of phase shifts -- receiving -- respectively -- light transmittance -- about 1/5 and the amount of phase shifts -- about -- it was a small value of one third.

[0109] The phase shift mask blank of the above-mentioned result to this invention was what is very

excellent in acid resistance.

[0110] Concretely, it is as being shown in drawing 7 and drawing 8, and the acid-proof result in above-mentioned examples 2-7 and the above-mentioned example 2 of a comparison is as follows putting those results together.

[0111] To optical properties, such as light transmittance of a phase shift mask blank, and phase contrast, optical properties of change of the optical property by the sulfuric acid treatment in a mask processing process, such as light transmittance of the phase shift mask obtained in the examples 2-7 and the amount of phase shifts (phase contrast), were minute, and there were few gaps to the set point and they were excellent in acid resistance. On the other hand, optical properties, such as light transmittance of the phase shift mask obtained in the example 2 of a comparison and phase contrast, changed with the sulfuric acid treatment in a mask processing process a lot, its gap to the set point was large, and it was a thing inferior to acid resistance.

[0112] In addition, all the light transmittance of the phase shift mask obtained in the examples 2-7 is two or more, and showed the high value.

[0113] The lightfastness of the blank of the molybdenum with which light-fast this invention was nitrided, and silicon (MoSiN) was evaluated.

[0114] As a test method, change of the light transmittance (it can set in wavelength of 248nm) when irradiating the KrF excimer laser light (wavelength of 248nm) of 3.09 mJ/cm², 200Hz to accumulation exposure energy: 53.3 kJ/cm² at a MoSiN blank, the amount of phase shifts (it can set in wavelength of 365nm), and thickness was investigated.

[0115] The result is shown in drawing 11. in addition -- as a KrF excimer laser -- lambda physics company make -- :LPX200cc was used.

[0116] -0.43 degrees cannot be been in the amount of phase shifts 0.21%, there is [in light transmittance] only 1nm change at thickness, and the MoSiN blank of this invention was very excellent in lightfastness so that drawing 11 might show.

[0117] Although the desirable example was given above and this invention was explained, this invention is not necessarily limited to the above-mentioned example.

[0118] For example, the thin film of the optical transfective section may be formed by RF sputtering instead of DC sputtering. In addition, the direction of effectiveness of DC sputtering is size.

[0119] Moreover, the thin film of the optical transfective section may be formed by sputtering using the target containing a metal, silicon, and nitrogen instead of a reactant spatter. In addition, since discharge is comparatively stable, particle has few reactant spatters.

[0120] Moreover, in an example, other inert gas, such as helium, neon, and a xenon, may be used instead of Ar gas.

[0121] Furthermore, in an example, metals, such as Ta, W, Ti, and Cr, may be used instead of Mo.

[0122]

[Effect of the Invention] As explained above, the phase shift mask of this invention While constituting the optical transfective section from a thin film which consists of matter which uses nitrogen, a metal, and silicon as a main component By specifying the content (atomic %) and the ratio of each component in this thin film While having the optical transfective section excellent in film properties, such as acid resistance, lightfastness, conductivity, a refractive index (thickness), transmission, and etch selectivity, and filling optical properties (light transmittance, the amount of phase shifts, etc.) with high precision, there are also few defects.

[0123] It can manufacture easily [in the high yield] and cheaply the phase shift mass which has the optical transfective section with few defects while it fills an optical property with high precision, since the phase shift mask blank of this invention has the optimal film property which took the manufacture process etc. into consideration.

[0124] Furthermore, by this invention, the phase shift mass KUKUBU rank which has the optical transfective section excellent in the above-mentioned film property can be stably manufactured without a defect by using the target of a specific presentation.

[Translation done.]

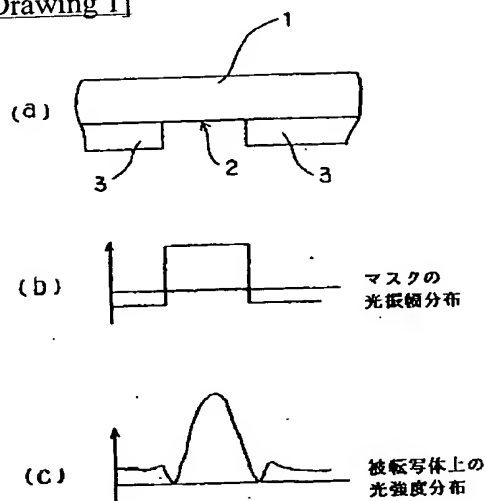
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

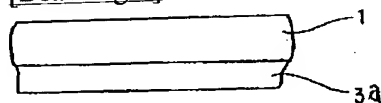
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



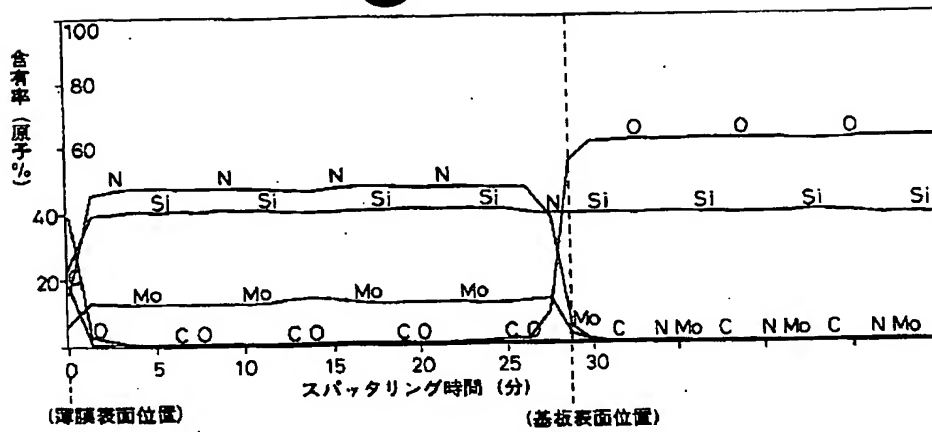
[Drawing 2]



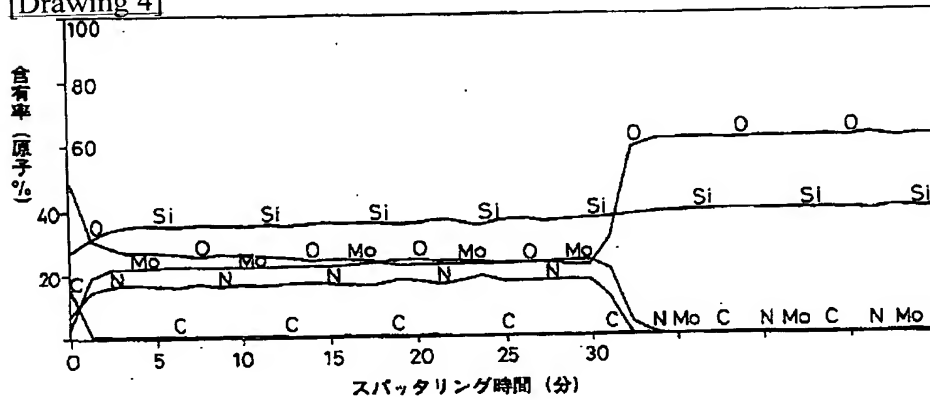
[Drawing 5]

	組成 (原子%)				透過率 (%)	膜厚 (Å)	屈折率
	Mo	Si	O	N			
実施例 1	13	40	0	47	5	931	2.34
比較例 1	16	27	40	17	2	1978	1.90

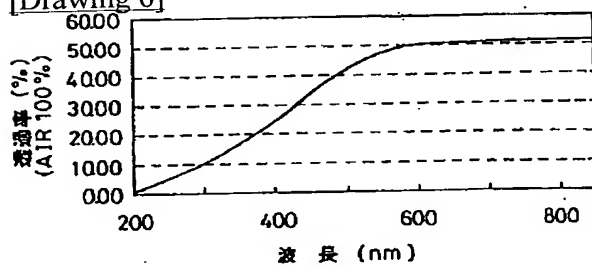
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 6]



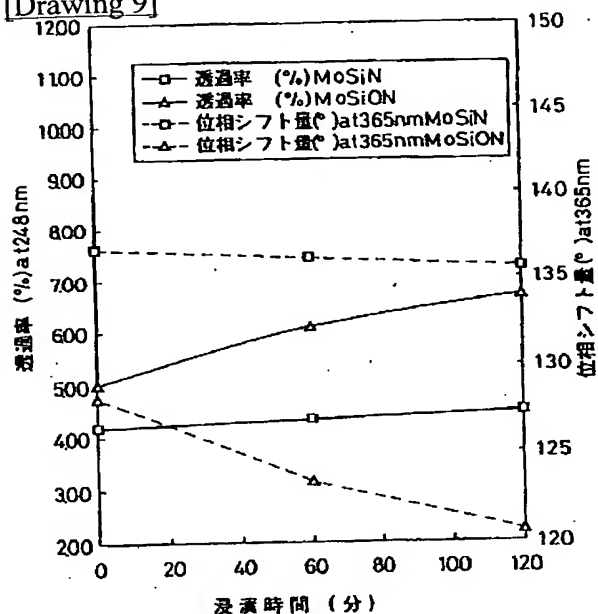
[Drawing 7]

	組成 (原子%)				組成比 Mo : Si	透過率 (%)	膜厚 (Å)	屈折率	耐酸性	導電性 (KΩ/□)
	O	N	Si	Mo						
実施例 2	0	48	34	18	1:1.88	2	855	2.45	△	200
実施例 3	0	47	40	13	1:8.07	5	925	2.34	○	600
実施例 4	0	47	45	8	1:5.62	7	969	2.28	○	1500
比較例 2	58	15	17	10	1:1.70	5	1278	1.97	×	8000

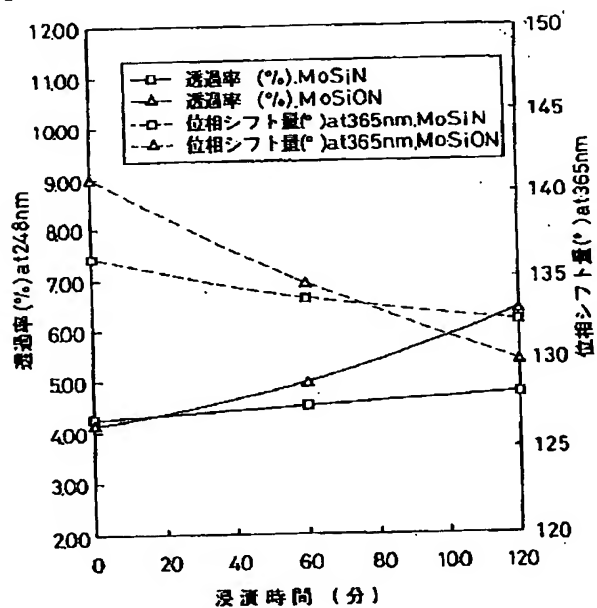
[Drawing 8]

	組成 (原子%)				組成比	透過率	膜厚	屈折率	耐酸性	導電性
	O	N	Si	Mo	Mo : Si	(%)	(Å)			(KΩ/D)
実施例 5	0	41	44	15	1:2.98	4	1108	2.65	○	12
実施例 6	0	42	43	15	1:2.86	6	1141	2.60	○	44
実施例 7	0	44	42	14	1:3.00	8	1177	2.55	○	150
比較例 3	31	16	31	22	1:1.41	4	1495	2.22	○	50
比較例 4	33	17	30	20	1:1.50	6	1600	2.14	○	200
比較例 5	35	20	28	17	1:1.65	8	1705	2.07	△	400

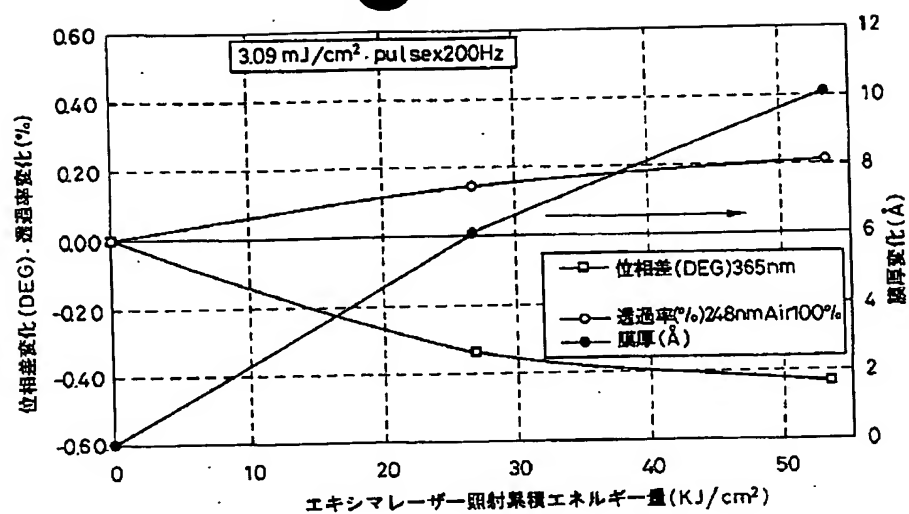
[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Drawing 11]



[Translation done.]